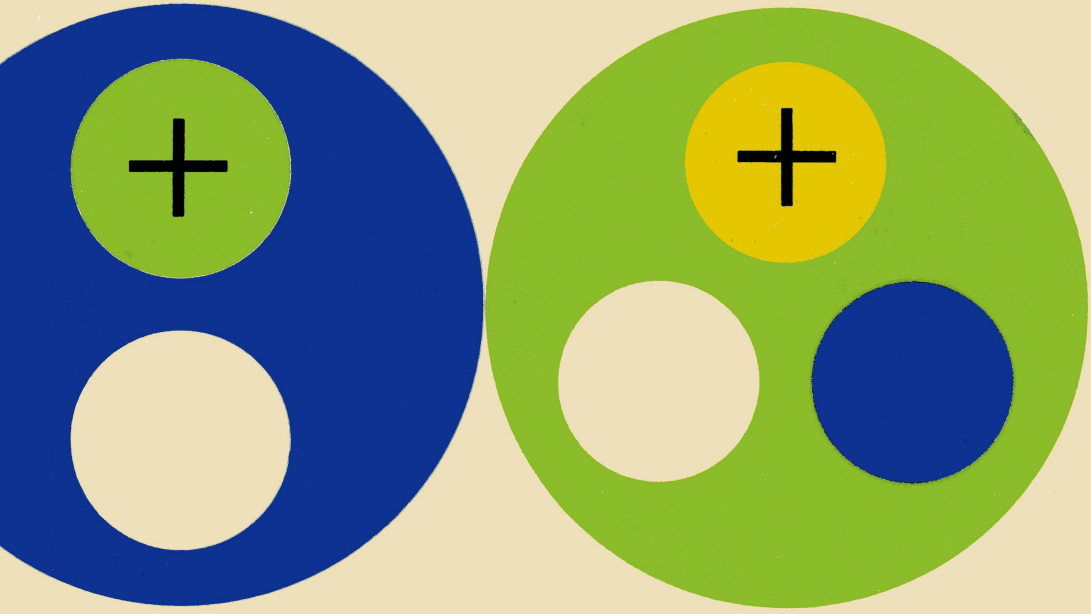
Cours de chimie

et éléments de chimie nucléaire

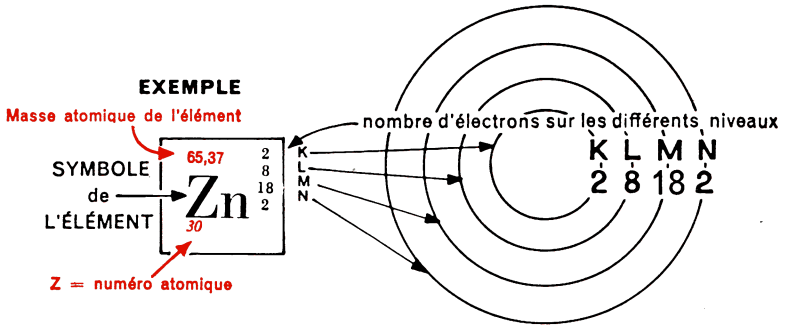
Denys Monnier

Janine Zahler



Georg Genève

TABLEAU A. — SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS



PÉRIODES	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1																		4,0026 2 He 2
2	1,00797 1 H 1												10,811 2 3 B 5	12,01115 2 4 C 6	14,0067 2 5 N 7	15,9994 2 6 O 8	18,9984 2 7 F 9	20,183 2 8 Ne 10
2 8	6,939 2 1 Li 3	9,0122 2 2 Be 4											26,9815 2 8 3 Al 13	28,086 2 8 4 Si 14	30,9738 2 8 5 P 15	32,064 2 8 6 S 16	35,453 2 8 7 Cl 17	39,948 2 8 8 Ar 18
2 8 8	22,9898 2 8 1 Na 11	24,312 2 8 2 Mg 12																
2 8 8 18	39,102 2 8 8 1 K 19	40,08 2 8 8 2 Ca 20	44,956 2 8 9 2 Sc 21	47,90 2 8 10 2 Ti 22	50,942 2 8 11 2 V 23	51,996 2 8 13 1 Cr 24	54,9381 2 8 13 2 Mn 25	55,847 2 8 14 2 Fe 26	58,9332 2 8 15 2 Co 27	58,71 2 8 16 2 Ni 28	63,54 2 8 18 1 Cu 29	65,37 2 8 18 2 Zn 30	69,72 2 8 18 3 Ga 31	72,59 2 8 18 4 Ge 32	74,9216 2 8 18 5 As 33	78,96 2 8 18 6 Se 34	79,909 2 8 18 7 Br 35	83,80 2 8 18 8 Kr 36
2 8 8 18 18	85,47 2 8 18 8 1 Rb 37	87,62 2 8 18 8 2 Sr 38	88,905 2 8 18 9 2 Y 39	91,22 2 8 18 10 2 Zr 40	92,906 2 8 18 12 1 Nb 41	95,94 2 8 18 13 1 Mo 42	[99] 2 8 18 14 1 Tc 43	101,07 2 8 18 15 1 Ru 44	102,905 2 8 18 16 1 Rh 45	106,4 2 8 18 18 0 Pd 46	107,870 2 8 18 18 1 Ag 47	112,40 2 8 18 18 2 Cd 48	114,82 2 8 18 18 3 In 49	118,69 2 8 18 18 4 Sn 50	121,75 2 8 18 18 5 Sb 51	127,60 2 8 18 18 6 Te 52	126,9044 2 8 18 18 7 I 53	131,30 2 8 18 18 8 Xe 54
2 8 8 18 18 32	132,905 2 8 18 18 8 1 Cs 55	137,34 2 8 18 18 8 2 Ba 56	LANTHANIDES 57 à 71	178,49 2 8 18 32 10 2 Hf 72	180,948 2 8 18 32 11 2 Ta 73	183,85 2 8 18 32 12 2 W 74	186,2 2 8 18 32 13 2 Re 75	190,2 2 8 18 32 14 2 Os 76	192,2 2 8 18 32 17 0 Ir 77	195,09 2 8 18 32 17 1 Pt 78	196,967 2 8 18 32 18 1 Au 79	200,59 2 8 18 32 18 2 Hg 80	204,37 2 8 18 32 18 3 Tl 81	207,19 2 8 18 32 18 4 Pb 82	208,980 2 8 18 32 18 5 Bi 83	210 2 8 18 32 18 6 Po 84	[210] 2 8 18 32 18 7 At 85	222 2 8 18 32 18 8 Rn 86
2 8 8 18 18 32 18	[223] 2 8 18 32 18 8 1 Fr 87	226 2 8 18 32 18 8 2 Ra 88	ACTINIDES 89 à 103															

Pour des raisons de mise en page, nous avons déplacé les deux séries des lanthanides et des actinides

LANTHANIDES (terres rares)	138,91 2 8 18 18 9 2 La 57	140,12 2 8 18 20 8 2 Ce 58	140,907 2 8 18 21 8 2 Pr 59	144,24 2 8 18 22 8 2 Nd 60	[147] 2 8 18 23 8 2 Pm 61	150,35 2 8 18 24 8 2 Sm 62	151,96 2 8 18 25 8 2 Eu 63	157,25 2 8 18 25 9 2 Gd 64	158,924 2 8 18 27 8 2 Tb 65	162,50 2 8 18 28 8 2 Dy 66	164,930 2 8 18 29 8 2 Ho 67	167,26 2 8 18 30 8 2 Er 68	168,934 2 8 18 31 8 2 Tm 69	173,04 2 8 18 32 8 2 Yb 70	174,97 2 8 18 32 9 2 Lu 71	Hf
ACTINIDES	227 2 8 18 32 18 9 2 Ac 89	232,038 2 8 18 32 18 10 2 Th 90	231 2 8 18 32 20 9 2 Pa 91	238,03 2 8 18 32 21 9 2 U 92	[237] 2 8 18 32 23 8 2 Np 93	[242] 2 8 18 32 24 8 2 Pu 94	[243] 2 8 18 32 25 8 2 Am 95	[247] 2 8 18 32 25 9 2 Cm 96	[249] 2 8 18 32 27 8 2 Bk 97	[251] 2 8 18 32 28 8 2 Cf 98	[254] 2 8 18 32 29 8 2 Es 99	[253] 2 8 18 32 30 8 2 Fm 100	[256] 2 8 18 32 31 8 2 Md 101	[254] 2 8 18 32 32 8 2 No 102	[257] 2 8 18 32 32 9 2 Lw 103	

Ces deux séries devraient prendre place entre les colonnes III B et IV B, dans l'espace libre.

D. Monnier et J. Hochstaetter

Editeur : Librairie de l'Université - Georg - Genève

DENYS MONNIER
Professeur honoraire à l'Université de Genève

et

JANINE ZAHLER
Professeur et Doyenne au Collège de Genève

COURS DE CHIMIE

ET ÉLÉMENTS DE CHIMIE NUCLÉAIRE

avec 18 tableaux synoptiques
et plus de 200 exercices et problèmes expliqués

13e édition

LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ
GEORG ET Cie S.A.
GENÈVE
1982

Tous les droits de reproduction, adaptation et traduction réservés pour tous pays, y compris l'URSS.

© 1973 by Librairie de l'Université Georg et Cie S.A., Genève.

ISBN 2-8257-0037-1

PRÉFACE

La première édition de ce livre remonte à 1944. Dès lors, celles-ci se sont succédées et les progrès incessants tant en ce qui concerne la chimie que les techniques d'enseignement nous ont contraints de faire de profondes modifications dans la présentation et dans le choix des matières traitées. Ce dernier est conditionné par le rôle de plus en plus important joué par la chimie dans ce monde en constante évolution et par les programmes des écoles secondaires supérieures.

De nos jours, l'étude des milieux naturels (air, eaux, végétaux, animaux, etc.) est au premier plan des préoccupations des gouvernements. La chimie de l'environnement, le contrôle de la pollution chimique et radiochimique, les recherches concernant l'élimination des substances toxiques, leur rôle dans les cycles naturels, l'étude chimique des liquides biologiques (sang, urine) et des aliments (lait, fromages, viandes) se développent rapidement.

D'autre part, la chimie met constamment à la disposition des hommes des matériaux nouveaux (plastiques, cuirs artificiels, textiles, colorants, vernis, produits pharmaceutiques, carburants, matériaux de construction, etc., dont la qualité s'améliore continuellement et dont il s'agit de connaître le mode de fabrication, les propriétés, ainsi que les effets bénéfiques et nocifs.

Dans cette 13e édition, nous avons donc été contraints de supprimer les chapitres qui nous paraissaient les moins importants, ce qui nous a permis de développer *les bases fondamentales de la chimie moderne*, telles que la structure et la liaison des atomes, les réactions redox, la solubilité, et à en introduire de nouveaux, tels que les complexes, l'étude du comportement des particules en solution, l'énergie chimique. En outre, la partie concernant la chimie organique a été complètement refondue et développée.

Ce livre traite des diverses matières qui figurent aux programmes de maturité ainsi qu'aux programmes d'entrée des Hautes Ecoles. Il est destiné aux élèves des écoles secondaires supérieures.

Nous espérons que celui qui aura assimilé les différents chapitres de cet ouvrage pourra, sans trop de difficulté, aborder les divers domaines de la chimie de l'environnement, de l'industrie et de la recherche.

Nous avons pensé qu'il pourrait rendre service aux étudiants de première année universitaire et à ceux des Ecoles d'ingénieurs. Plusieurs chapitres ont été rédigés à leur intention. Ils sortent donc du cadre des programmes secondaires et sont imprimés en petites lettres.

Ce livre est aussi dédié au grand nombre de personnes qui, pour l'accomplissement de leur travail professionnel ou pour parfaire leur culture scientifique, désirent acquérir de sérieuses connaissances en chimie.

PREMIÈRE PARTIE

Éléments de chimie générale

CHAPITRE PREMIER

L'ATOME

1.1. Introduction.

1.1.1. Généralités.

« La chimie est la science qui étudie les substances, leurs structures, leurs propriétés et les réactions qui les transforment en d'autres substances » (L. Pauling).

La nature nous offre les substances par milliers et, à ces substances naturelles, l'homme ajoute chaque année des centaines de substances nouvelles préparées dans les laboratoires.

Pour expliquer d'une manière logique les phénomènes chimiques, un Anglais, John Dalton (1766-1844), supposa que les substances étaient constituées par des petites particules de matière. Il reprit pour les nommer le terme d'atome (indivisible) déjà utilisé par les philosophes matérialistes grecs de l'Antiquité.

Les philosophes matérialistes basaient leur doctrine sur des considérations métaphysiques et non pas sur des expériences, inconcevables à l'époque.

Epicure (341-270 avant J.-C.) écrivait dans sa Lettre à Hérodote: « La persistance de la masse et de la figure des atomes suffit donc, sans rien de plus, pour produire toutes les différences qui diversifient les composés ». Ces atomes, animés d'une vitesse fantastique, étaient dans un état constant de vibration interne. Cette conception a pour idée directrice la discontinuité de la matière. Si l'on prend une certaine quantité de cette matière, on peut la diviser en deux, puis chaque moitié encore en deux et ainsi de suite. Intuitivement et expérimentalement, on est obligé de concevoir une limite à cette fragmentation. En effet, au-delà d'un certain degré de fragmentation, la matière initiale va perdre

ses caractères propres; les particules obtenues ainsi possèdent de nouvelles propriétés. Ce stade de division n'est pas réalisable mécaniquement. Admettre que cette division n'est pas possible, c'est attribuer à la matière une **structure discontinue, granulaire.**

La doctrine des adversaires des matérialistes: Empédocle, Platon, Aristote, est ainsi définie par Lucrèce dans son poème « De rerum natura »:

> « C'est pourquoi ceux qui ont cru que le feu était la matière de toutes choses et que l'Univers pouvait n'être fait que de feu, ainsi que ceux qui ont fait de l'air le principe générateur des choses et ceux qui ont pensé que l'eau suffit à constituer à elle seule tous les corps, ou encore que c'est la terre qui engendre toutes choses en se convertissant en substances de toute nature, s'égarent manifestement fort loin de la vérité. Ajoutez-y ceux qui portent à deux les principes de l'Univers, joignant l'air au feu ou la terre à l'eau, et ceux qui croient possible que l'Univers provienne de la combinaison de quatre éléments, le feu, la terre, l'air et l'eau. Parmi ces derniers figure en première ligne Empédocle d'Agrigente...»
>
> Lucrèce, De rerum natura. Livre I. 705-716. Tr. R. Waltz

Les doctrines matérialistes succombèrent sous les coups de leurs adversaires et le Moyen Age comme la Renaissance furent dominés par la théorie des quatre éléments. Doctrine néfaste qu'il fallut par force compléter par l'adjonction du soufre, du mercure, du « sel ».

A la fin du XVIIIe siècle, Stahl introduisit un nouvel « élément », invraisemblable, dont la masse pouvait être négative, le « phlogistique ». Cette dernière adjonction fut fatale à la théorie et provoqua son écroulement.

Dix-huit siècles après Lucrèce, continuant les travaux de Lavoisier, Dalton fit revivre l'atomisme, mais cette fois sous une forme scientifique et expérimentale.

En 1869, Mendéléjeff reconnaissait soixante-trois sortes d'éléments différents. Mais les travaux, surtout qualitatifs, des chimistes ne pouvaient assurer le triomphe de l'atomisme; ce fut l'œuvre des physiciens et des physico-chimistes. La physique, dès le XXe siècle, permit de dénombrer

les atomes, de les peser individuellement, de connaître leur structure. La découverte de la radioactivité par Becquerel, celle du radium et du polonium par Pierre et Marie Curie, la preuve de la discontinuité de l'électricité et de l'énergie, la théorie de la relativité d'Einstein allaient permettre de renouveler et de préciser notre conception du monde.

1.1.2. Dimensions des atomes.

L'existence des atomes est aujourd'hui indiscutable; les méthodes de la physique et de la chimie physique modernes ont apporté les preuves les plus directes de l'existence des atomes et de leurs dispositions dans la matière (diffraction de rayons X et des électrons).

Toute matière est formée d'atomes. Les atomes sont des particules de forme approximativement sphérique, de diamètre très petit, de l'ordre de 1 Å (10^{-8} cm).

Quelques exemples permettront de mieux saisir l'ordre de grandeur des atomes.

L'atome d'hydrogène peut être, en gros, assimilé à une sphère de diamètre égal à un dix millionième de millimètre (soit 10^{-8} cm). Cela revient à dire que 10 millions d'atomes rangés sur une ligne droite, les uns à côté des autres, représenteraient une longueur de 1 millimètre.

Les autres atomes sont plus grands que l'atome d'hydrogène mais l'ordre de grandeur reste le même.

C. Stormer a fait la comparaison suivante qui illustre bien ce rapport si difficile à saisir entre notre échelle et l'échelle atomique. Il imagine quels changements surviendraient si on pouvait agrandir tous les objets en conservant strictement les rapports de dimension.

« Considérons d'abord, écrit-il, un agrandissement de 100 fois. Les hommes sont des géants dont la taille atteint la demi-hauteur de la tour Eiffel, et les guêpes, des bêtes dangereuses ayant les dimensions des taureaux. Un cheveu, dont l'épaisseur ordinaire est d'un dixième de millimètre, est maintenant une grosse corde d'un centimètre d'épaisseur.

» Imaginons ensuite que ce nouveau monde soit à son tour grossi de 100 fois et, par suite le monde primitif de 10 000 fois. Les dimensions des hommes deviennent celles de montagnes monstrueuses d'une hauteur de 15 à 20 kilomètres, la guêpe atteint quelques centaines de mètres, le

cheveu a un mètre d'épaisseur et les petits microbes, dont la vraie grandeur est un millième de millimètre, ont maintenant un centimètre.

» Dilatons encore de 100 fois le monde précédent, ce qui revient à dilater un million de fois le monde réel. Le cheveu atteint 100 mètres de diamètre, les microbes sont des organismes d'un mètre, mais les atomes sont encore très petits, et leur diamètre ne dépasse pas un dixième de millimètre.

» Produisons une dernière extension qui porte à 100 millions de fois l'agrandissement du monde réel. L'atome d'hydrogène, enfin devenu tangible, a un diamètre d'un centimètre environ, mais en même temps, l'épaisseur du cheveu atteint dix kilomètres, les microbes sont des monstres de 100 mètres et une boule de croquet a acquis le rayon de la terre. »

Nous pouvons donc conclure de ces images que les atomes sont d'une petitesse vraiment exceptionnelle. Cela explique que, dans une quantité relativement faible de matière, il existe un nombre extraordinairement grand d'atomes.

Ainsi, dans un gramme d'hydrogène, il y a un nombre d'atomes égal à environ 6×10^{23} (exact. $6{,}022.10^{23}$).

Ce nombre est énorme, et de nouveau l'esprit humain a peine à concevoir des valeurs aussi grandes. C'est pourquoi nous donnerons encore un exemple. En alignant de nouveau les atomes d'hydrogène, comme nous le faisions plus haut, mais cette fois en effectuant l'opération avec tous les atomes contenus dans 1 g d'hydrogène (donc $\sim 6.10^{23}$ atomes), la longueur du chapelet ainsi réalisé atteindrait 60 milliards de kilomètres, soit environ 400 fois la distance de la terre au soleil.

1.1.3. Symbole des atomes.

On a identifié 92 éléments [1] dits éléments naturels, c'est-à-dire se trouvant dans la nature. Pour la commodité de l'écriture, chaque élément a été doté d'un symbole. De tout temps, les chimistes ont représenté les substances par des symboles, signes ou lettres, dans le but d'écourter les descriptions d'opérations chimiques et aussi parfois, dans celui de

[1] Voir 1.2.5 la différence subtile entre atomes et éléments.

maintenir le secret des procédés. Les progrès de la chimie moderne ayant montré que les centaines de milliers de combinaisons résultaient de l'union d'un relativement petit nombre d'éléments, on comprit que la représentation de ces combinaisons serait possible en dotant chaque élément d'un symbole constitué par une lettre majuscule ou un groupe de deux lettres (la première toujours majuscule, la seconde toujours minuscule).

En général, les lettres choisies correspondent aux initiales des noms français. Parfois, on utilise les initiales des noms latins: Au pour l'or (aurum), Hg pour le mercure (hydrargyrum), Sb pour l'antimoine (stibium) ou Sn pour l'étain (stanium), N pour l'azote (nitrium).

Dans quelques cas, c'est le nom allemand qui est à l'origine du symbole: K pour le potassium (Kalium) et W pour le tungstène (Wolfram).

Le symbole représente, en fait, un atome de l'élément considéré. Nous verrons plus tard que ces symboles sont complétés parfois par des indices numériques précisant, sans équivoque, la constitution interne de l'atome. Pour le moment, nous pourrons nous contenter de dire que

le symbole représente un atome ou un élément

Voir Tableaux I et II (pages de garde).

1.2. Structure de l'atome.

1.2.1. Généralités.

L'atome a été considéré jusqu'au début de ce siècle comme une particule extrêmement petite, insécable et homogène. Cette conception est suffisante pour une compréhension superficielle des phénomènes chimiques. Pourtant une telle hypothèse n'explique pas les phénomènes tels que la radioactivité, la dissociation électrolytique ou le mécanisme des liaisons entre atomes. Les physiciens et les chimistes ont donc été conduits à admettre que les atomes avaient une structure complexe. Les travaux de Thomson, Millikan, Bohr, etc., ont permis d'en préciser la nature.

1.2.2. Structure générale de l'atome.

L'atome, grain de matière essentiellement neutre du point de vue électrique, est constitué de trois particules fondamentales: le **proton**, le **neutron** et l'**électron.** Les atomes ne diffèrent entre eux que par le nombre de ces trois particules élémentaires.

Le **proton** (p) a une masse de $1{,}67242 \cdot 10^{-24}$ g liée à une charge positive élémentaire de $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ cb. **Conventionnellement, nous utiliserons la masse du proton comme unité.**

Le **neutron** (n) possède une masse sensiblement égale à l'unité définie plus haut ($1{,}675 \cdot 10^{-24}$ g), mais il n'a pas de charge, d'où son nom.

Les protons et les neutrons sont liés entre eux et constituent le **noyau** de l'atome, noyau toujours positif dont le nombre de protons correspond **au numéro atomique (Z).**

Les **électrons** (e ou e^-), particules très légères (1/1840 de la masse du proton), chargées d'électricité négative, de charge égale, mais de signe contraire à celui du proton, sont en mouvement très rapide autour du noyau, dans des zones privilégiées (appelées **orbitales**), de formes diverses. L'atome étant neutre, il y a autant d'électrons que de protons.

Comme les électrons sont très légers, leur masse est négligeable vis-à-vis de celle des protons et des neutrons. On peut donc considérer que toute **la masse d'un atome est concentrée dans son noyau.** Le nombre total de protons et de neutrons d'un atome constitue la **masse atomique relative (A)** de l'atome, soit $A = Z + N$.

Résumé. — Constitution de l'atome.

	Particules	Masse (relative)	Charge
Noyau	Protons (Z)	1	+1
	Neutrons (N)	1	0
	Electrons (Z)	0	−1

Le numéro atomique Z caractérise l'élément; il correspond soit au nombre de protons contenus dans le noyau, soit au nombre d'électrons qui sont animés d'un mouvement rapide à l'extérieur du noyau.

1.2.3. Structure électronique.

Les électrons sont répartis dans des couches (n) désignées par les lettres K, L, M, N, ... ou par les nombres 1, 2, 3, 4, ...

Le nombre maximum d'électrons que peuvent comporter les diverses couches n est:

couche 1 (ou K): 2
couche 2 (ou L): 8
couche 3 (ou M): 18
couche 4 (ou N): 32

Quant aux couches 5 (ou O), 6 (ou P) et 7 (ou Q), elles ne sont jamais complètes (voir tableau périodique, pp. I et II). D'autre part, la couche extérieure de l'atome ne renferme jamais, sauf dans le cas de H et He ou dans certaines combinaisons, plus de 8 électrons (même pour les couches M, N, ...).

La seule connaissance de la répartition des électrons dans les couches est insuffisante. Elle ne permet pas de rendre compte de nombreux phénomènes, en particulier de toutes les raies observées au spectroscope (voir cours de physique). Il est donc nécessaire de mieux connaître la distribution des électrons dans les couches.

1.2.4. Energie des électrons dans les atomes.

Chaque électron est animé d'un mouvement et subit d'autre part une attraction électrostatique de la part du noyau. Il possède par conséquent une énergie qui lui est propre. De plus, comme il se déplace à grande vitesse autour du noyau, il est difficile de le localiser de façon précise et de lui attribuer une trajectoire fixe. Par contre, on peut délimiter une **zone de l'espace dans laquelle un électron d'une énergie donnée a un maximum de chance de se trouver.** Cette zone est appelée **orbitale,** elle peut contenir deux électrons au maximum. Elle correspond à une énergie donnée. Il existe plusieurs formes (4) d'orbitales (formes de plus en plus complexes et déterminées par le calcul) que l'on désigne par les lettres s, p, d et f.

La structure électronique s'établit actuellement ainsi:

Les électrons se répartissent dans les différentes **couches** n, lesquelles se subdivisent en **sous-couches** (ou **états**) qui correspondent aux différentes formes d'**orbitales** s, p, d et f, c'est-à-dire aux différents niveaux d'énergie. Comme chaque orbitale ne peut recevoir que deux électrons au maximum, il peut y avoir plusieurs orbitales de même forme dans une même sous-couche (elles se distinguent par leur position dans l'espace). Les deux électrons contenus dans une même orbitale se différencient l'un de l'autre par leur sens de rotation sur eux-mêmes, c'est-à-dire par leur **spin**. Il n'y a que deux sens possibles pour le spin.

Chaque électron de l'atome est donc caractérisé par 4 facteurs, appelés **nombres quantiques**, qui désignent respectivement:

n = la couche (K, L, M ... ou 1, 2, 3, ...)
l = la sous-couche (s, p, d, f)
m = l'orientation de l'orbitale et le spin.

Selon le principe d'exclusion de Pauli, il ne peut y avoir, dans un même atome, deux électrons aux quatre nombres quantiques identiques; c'est la raison pour laquelle deux électrons d'une même orbitale tournent obligatoirement sur eux-mêmes en sens inverse (spins opposés).

Le nombre d'orbitales contenues dans les sous-couches est le suivant:

sous-couches
- s: 1 orbitale (soit 2 électrons au maximum)
- p: 3 orbitales (soit 6 électrons au maximum)
- d: 5 orbitales (soit 10 électrons au maximum)
- f: 7 orbitales (soit 14 électrons au maximum)

L'orbitale s a la forme d'une sphère centrée sur le noyau de l'atome (fig. 1.1). D'une couche à l'autre, son diamètre grandit et à partir de la deuxième couche elle contient une sphère nodale vide.

Chaque orbitale p a la forme d'une double sphère placée de part et d'autre du noyau selon un axe. Les trois orbitales p sont perpendiculaires entre elles et se répartissent selon les axes x, y et z (fig. 1.2).

La forme des orbitales d et f est beaucoup plus complexe.

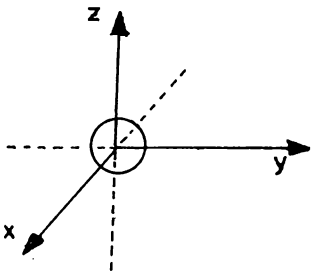


Fig. 1.1. Orbitale s

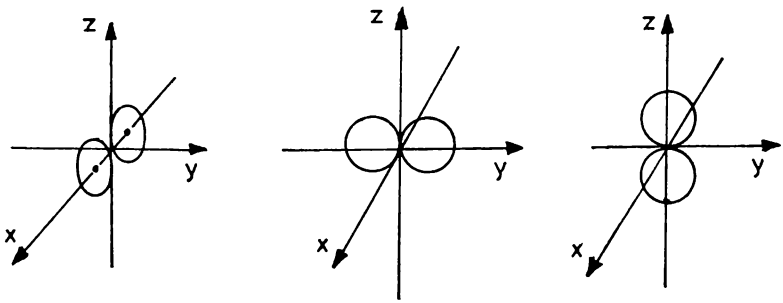


Fig. 1.2. Orbitales p

Remarque. — Les diverses orbitales ont été établies sur des considérations mathématiques et physiques approfondies. Un étudiant débutant doit en admettre les résultats sans en saisir toute la portée.

Les électrons d'une même sous-couche sont dans un même état énergétique. Mais, dans une même couche, l'énergie des électrons croît de s à p, de p à d, etc. Pour les trois premières couches, l'énergie des

électrons croît de K à L et de L à M. A partir de la 4e couche (N), l'état énergétique des sous-couches ne croît plus couche après couche, mais d'une manière plus complexe, comme le montre le tableau ci-dessous:

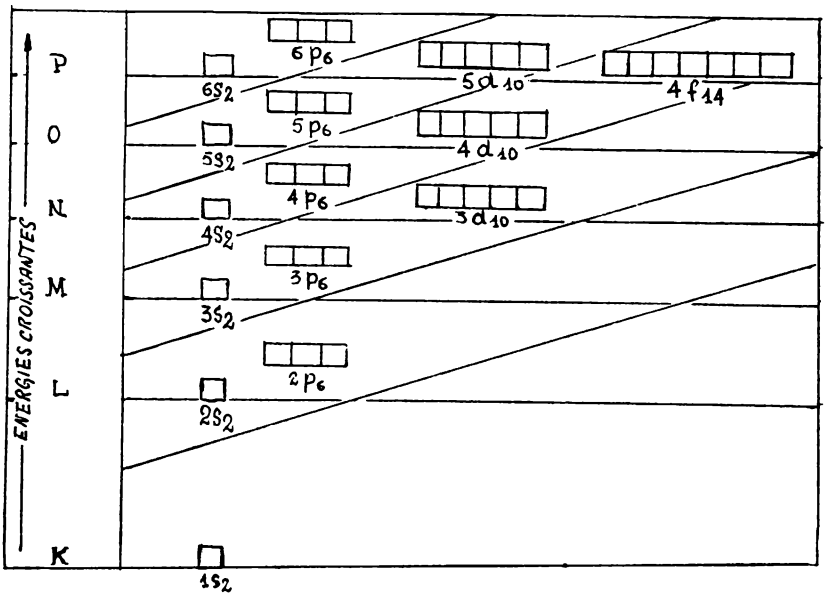
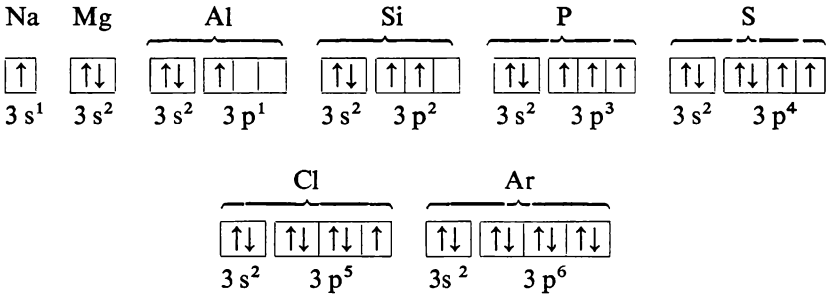


Fig. 1.3. Tableau des niveaux énergétiques

Remarque. — Chaque « case » (□) représente une orbitale.

Les électrons ont toujours tendance à acquérir l'état de plus grande stabilité, c'est-à-dire l'état pour lequel leur énergie interne est minimum. Lors de l'augmentation du numéro atomique Z d'un atome, les orbitales se remplissent selon un ordre d'état énergétique croissant. S'il y a, dans une même sous-couche, plusieurs orbitales ayant la même énergie, il faut placer un électron, dit **célibataire**, dans chacune des orbitales disponibles, avant d'en introduire un second, **apparié** au premier. Lors de la formation d'une paire, les deux électrons ont un spin opposé et acquièrent ainsi une stabilité maximum.

Exemple de remplissage des orbitales.



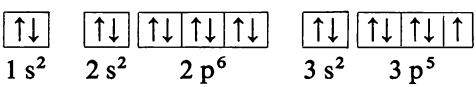
Exemples de structures d'atomes.

a) Soit l'atome de chlore (Z = 17; A = 35) (v. tableau, pp. I et II). Son noyau contient 17 protons et 18 neutrons (A vaut 35).

Autour du noyau, 17 électrons se répartissent sur trois couches (K, L et M) à raison de 2, 8 et 7 électrons respectivement. L'expression électronique en sera:

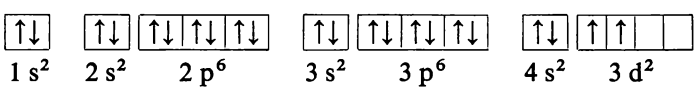
$$1\,s^2,\ 2\,s^2\ 2\,p^6,\ 3\,s^2\ 3\,p^5\ .$$

Cette représentation est satisfaisante, car elle montre la répartition des électrons dans les différentes sous-couches. Pourtant, elle n'est pas toujours suffisante, car elle n'indique pas la disposition des électrons dans les orbitales (paires ou électrons célibataires), ni leur spin. C'est pourquoi on a recours au schéma suivant:



b) Soit l'atome de titane (Z = 22; A = 48).

Son noyau contient 22 protons et 26 neutrons. Sa structure électronique est:



L'exemple ci-dessus montre qu'une couche peut être entamée avant que la précédente soit terminée. Ce fait s'explique facilement, puisque l'énergie du niveau 3 d est supérieure à celle du niveau 4 s (fig. 1.3). Toutefois, lorsque la différence d'énergie entre deux niveaux est faible, il peut arriver que le remplissage des couches ne suive pas l'ordre indiqué, c'est ainsi que le chrome (Z = 24) a la structure électronique suivante:

	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^1$	$3d^5$
au lieu de	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$	$3d^4$

Cette irrégularité s'explique parce que l'atome obtient une meilleure symétrie (donc une meilleure stabilité) avec la structure $4s^1\ 3d^5$ (il y a un électron célibataire dans chacune des orbitales des deux niveaux en cours de remplissage) qu'avec la structure $4s^2\ 3d^4$ (1 paire, 4 électrons célibataires et 1 orbitale vide).

Résumé, soit l'atome de zinc :

Formule électronique:	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	$4s^2$
I Couche n ou nombre quantique principal	K 1	L 2			M 3		N 4
II Forme des orbitales ou nombre quantique second. (l) l →	s 0	s 0	p 1	s 0	p 1	d 2	s 0
Représentation des électrons	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓
III Disposition des orbitales dans l'espace ou nombre quantique magnétique m →	1 case 0	1 case 0	3 cases −1 0 +1	1 case 0	3 cases −1 0 +1	5 cases −2 −1 0 +1 +2	1 case 0

(chaque case représente une orbitale dans l'espace avec un ou deux électrons)

IV Les flèches symbolisent le spin; elles marquent le sens de rotation de l'électron.

Les électrons qui constituent la dernière couche (la couche externe) d'un atome sont dits électrons périphériques ou **électrons de valence.**

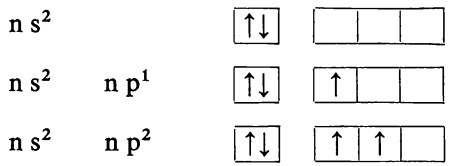
Du point de vue chimique, ce sont les plus actifs, car, placés aux frontières de l'atome, ils en déterminent les limites, les dimensions; par leur intermédiaire, l'atome entre en contact avec le monde extérieur, par eux, il se lie avec d'autres atomes.

Dans certains cas, il faut également considérer les électrons placés dans le niveau d — en cours de remplissage — de l'avant-dernière couche.

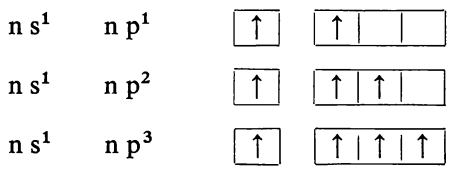
Les atomes dont les niveaux s et p de la couche périphérique sont complets présentent une grande stabilité du point de vue chimique. C'est vers cette structure à huit électrons périphériques **(octet)** que tendent les atomes ne la possédant pas, lorsqu'ils se lient à d'autres. Les éléments de la colonne VIII A (G.R.) sont particulièrement stables.

Les **propriétés chimiques** d'un atome sont déterminées surtout par **les électrons de valence.** On peut dire que la chimie classique est la science des électrons périphériques. Il est donc très important d'en connaître exactement non seulement le nombre, mais aussi leur répartition en paires et en célibataires dans les différentes orbitales.

Cette connaissance précise de la structure électronique externe permet également de prévoir si un atome peut subir une **activation**, qui est le passage d'un des électrons d'une paire s dans une orbitale vide du niveau p voisin par exemple (la différence d'énergie entre ces deux niveaux étant faible). C'est le cas des atomes ayant l'une des structures électroniques externes suivantes:



qui deviennent respectivement:



Cette modification de structure a l'avantage de fournir les électrons célibataires dont l'atome a besoin pour se lier à d'autres, ce qui rend la particule plus réactive.

1.2.5. Les éléments.

On appelle **éléments** l'ensemble des atomes ayant même numéro atomique Z. Toutefois, on a pu constater, grâce au **spectrographe de masse,** appareil mis au point par Thomson et Aston, utilisant les effets conjugués d'un champ électrique et d'un champ magnétique, que les atomes d'un même élément ne possèdent pas tous la même masse atomique. Ces différentes sortes d'atomes, ayant **mêmes propriétés chimiques,** puisqu'ils renferment obligatoirement le même nombre de protons, ce qui implique qu'ils ont le même nombre d'électrons périphériques, s'appellent des **isotopes.** Ils diffèrent les uns des autres par le nombre de neutrons. Les isotopes d'un même élément portent le même nom (sauf pour l'hydrogène) et sont représentés par le même symbole. Leur nombre varie d'un élément à l'autre, mais la proportion de chaque isotope d'un élément naturel est souvent constante.

Pour distinguer les différents isotopes d'un même élément, il ne suffit pas d'en indiquer le symbole, il faut également préciser la masse atomique de l'isotope considéré. C'est ainsi que l'on représentera les trois isotopes connus de l'hydrogène de la manière suivante:

$$^{1}_{1}\mathrm{H}, \quad ^{2}_{1}\mathrm{H} \quad \text{et} \quad ^{3}_{1}\mathrm{H}$$

où le numéro atomique est placé en bas, à gauche du symbole et la masse atomique en haut à gauche.

A côté des isotopes naturels, on a pu en produire d'autres dans les centres de recherches nucléaires. Ces isotopes **artificiels** sont souvent radioactifs (v. 11.5 et 11.6).

A l'encontre des autres éléments dont les isotopes ont des propriétés chimiques très proches, les « hydrogènes » (H, D et T) sont assez différents car leur masse est très différente (du simple au double ou au triple). Il en va de même de leurs composés (v. 10.2.3. et 10.4.1.).

Du fait de l'existence des isotopes, la masse moyenne d'un élément (ou masse isotopique) est fractionnaire, car elle tient compte des isotopes existants et de leurs proportions.

Exemple de calcul de la masse isotopique du chlore:

L'élément chlore est constitué de deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl, dont les proportions sont respectivement de 75,53% et 24,47%; la masse moyenne vaut donc 35,45, valeur que l'on retrouve pour le chlore provenant du NaCl de l'océan Pacifique ou de la mer Noire aussi bien que pour celui provenant du HCl des gaz volcaniques.

Exemples d'isotopes

Nom	Symbole chimique	Noyau		Electrons	Masse atomique (A)	Symbole radiochimique
		Protons (Z)	Neutrons (A-Z)			
Hydrogène	H	1	0	1	1	$^{1}_{1}H$
Deutérium	D	1	1	1	2	$^{2}_{1}H$
Tritium	T	1	2	1	3	$^{3}_{1}H$
Carbone	C	6	4	6	10	$^{10}_{6}C$
Carbone	C	6	5	6	11	$^{11}_{6}C$
Carbone	C	6	6	6	12	$^{12}_{6}C$
Carbone	C	6	7	6	13	$^{13}_{6}C$
Carbone	C	6	8	6	14	$^{14}_{6}C$
Carbone	C	6	9	6	15	$^{15}_{6}C$
Uranium	U	92	142	92	234	$^{234}_{92}U$
Uranium	U	92	143	92	235	$^{235}_{92}U$
Uranium	U	92	146	92	238	$^{238}_{92}U$
Brome	Br	35	44	35	79	$^{79}_{35}Br$
Brome	Br	35	46	35	81	$^{81}_{35}Br$

Rappelons que jusqu'à présent, nous avons toujours utilisé la masse relative des atomes ou des éléments, laquelle prend la masse d'un proton, ou d'un neutron, comme unité de masse atomique. Ces valeurs correspondent tout-à-fait avec celles que les chimistes du siècle passé avaient établies en comparant les différents éléments à l'oxygène, auquel la masse 16 avait été donnée conventionnellement (cet élément avait été choisi, car il se combine facilement avec la plupart des autres éléments et il était ainsi aisé de déterminer les rapports de masse). De nos jours, pour des raisons d'ordre nucléaire et pour unifier les masses atomiques exactes utilisées en chimie et en physique, l'Union internationale de Chimie pure et appliquée a décidé de calculer la masse des éléments sur la base de l'isotope $^{12}C = 12$ ce qui donne pour l'élément carbone C une masse de 12,011 (cet élément est en effet constitué de ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C ...).

1.2.6. Système périodique des éléments (pages I et II, couverture).

En 1869, Mendéléjeff [1] montra que la série des éléments, classés par ordre de masses atomiques croissantes, peut se partager en **tranches** horizontales que nous appelons **périodes,** de telle façon que verticalement dans chacune d'elles les places correspondantes sont occupées par des éléments à propriétés chimiques analogues.

En plaçant les périodes les unes au-dessous des autres, on obtient un tableau en forme de casier dont les colonnes verticales ou **groupes** renferment les éléments analogues (v. tableau A).

Mais au début, de nombreuses anomalies se présentaient et, après avoir établi les deux premières périodes, l'élément analogue des périodes suivantes ne se plaçait souvent pas dans la colonne verticale correspondante. Mendéléjeff ne renonça pas pour cela à son idée. Au contraire, il admit à priori que l'élément analogue devait se placer dans le groupe auquel il appartenait et, lorsqu'une anomalie surgissait, il laissait des cases vides pour respecter l'ordre prévu. Il imaginait tout simplement que ces cases vides appartenaient à des éléments encore inconnus.

[1] Lothar Meyer proposa une classification semblable à la même époque.

Ainsi, il prétendait qu'entre le zinc (A = 65) et l'arsenic (A = 75) devaient exister deux éléments inconnus appartenant aux groupes III A et IV A.

L'expérience, quelques années plus tard, apporta une justification éclatante de cette hypothèse par la découverte du gallium et celle du germanium.

Les lacunes disparurent ainsi peu à peu par la découverte de nouveaux éléments. La **classification naturelle** ou **système périodique** des éléments est aujourd'hui universellement adoptée avec quelques modifications.

En effet la classification par ordre croissant des masses atomiques n'était pas satisfaisante à bien des points de vue et Mendéléjeff avait dû dans plusieurs cas, intervertir les cases de certains éléments pour qu'ils se trouvent dans les colonnes correspondant à leurs propriétés chimiques (par ex. le potassium et l'argon ou le tellure et l'iode). Lors des premières hypothèses émises concernant la structure de l'atome, on s'aperçut que les propriétés chimiques des éléments étaient dues, non à la masse atomique, mais aux électrons; ces derniers devaient donc présider au classement. C'est pourquoi on attribue à chaque élément un numéro d'ordre Z, appelé **nombre atomique** ou **numéro atomique** égal au nombre de protons du noyau; **ce nombre, conditionnant celui des électrons périphériques, détermine donc les propriétés chimiques essentielles de l'élément.**

Si l'on considère le système périodique (Tabl. A), on voit que les éléments sont placés dans des cases correspondant à l'ordre croissant de leur numéro atomique Z.

Dans le sens horizontal, on distingue **7 périodes,** les 6 premières renfermant respectivement: 2, 8, 8, 18, 18 et 32 éléments. La dernière est incomplète. Chaque période correspond au remplissage successif des diverses orbitales et se termine avec un élément, dont la dernière couche contient 8 électrons (v. 1.2.4.) (l'hélium fait exception, car la première couche électronique ne peut compter plus de 2 électrons).

Les **familles** correspondent aux colonnes verticales. Les éléments d'une même colonne ont un même nombre d'électrons externes; ils ont donc des propriétés chimiques semblables. Le numéro de la colonne se rapporte au nombre d'électrons externes que possède chaque élément de la famille.

Les éléments sont classés en
- **métaux**
- **non métaux**
- **métalloïdes** (bore, silicium, germanium, antimoine, tellure, polonium)

En fait, cette classification est arbitraire, si les éléments des colonnes de gauche du tableau: métaux alcalins et alcalino-terreux ont des propriétés métalliques très marquées, si ceux des colonnes de droite, halogènes en particulier, ont un caractère très différent de celui des métaux, les éléments des colonnes intermédiaires présentent à la fois des caractères métalliques et non métalliques. C'est le cas en particulier des métalloïdes, appelés parfois semi-métaux.

Si l'on considère la structure électronique des éléments du point de vue du nombre des électrons externes et de leur répartition dans les couches, on constate que, pour un même nombre d'électrons externes, les éléments peuvent se répartir en deux catégories distinctes:

a) Ceux dont les électrons externes sont tous placés dans la même couche, la dernière: ce sont les éléments **normaux**; on les retrouve dans les colonnes « A ».

Exemple: Na, N, S, Cl, etc.

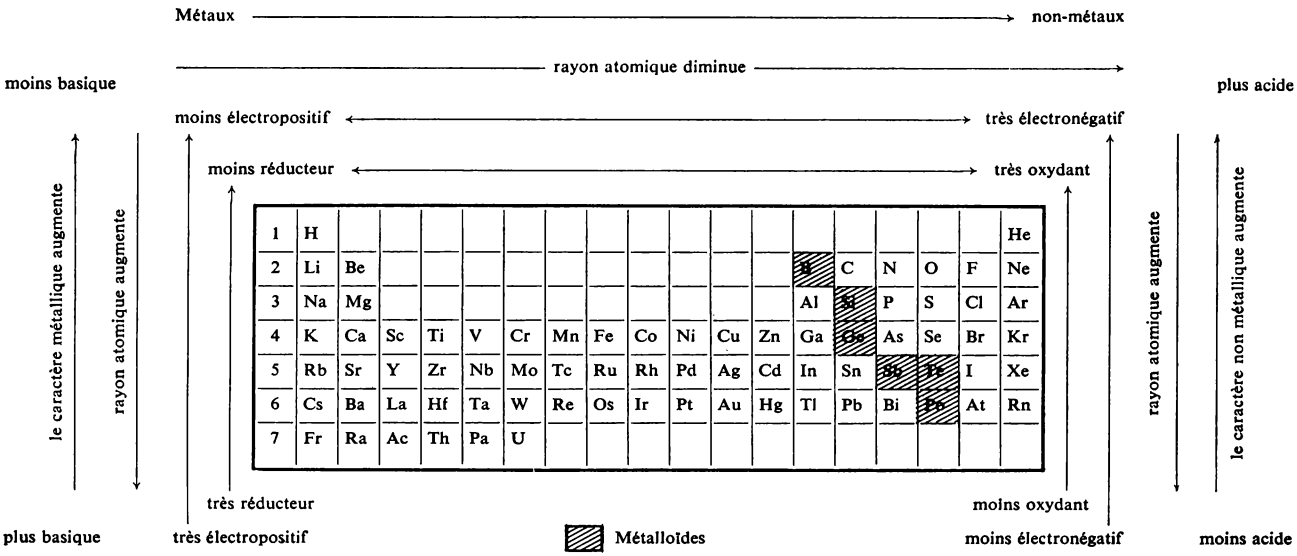
Parmi ces éléments, citons la famille des **métaux alcalins** (I A), celle des **métaux alcalino-terreux** (II A), **terreux** (III A), des **carbonides** (IV A), des **azotides** (V A), des **sulfurides** ou **chalcogènes** (VI A), des **halogènes** (VII A) et des **gaz rares** (VIII A).

b) Ceux dont les électrons externes sont placés dans deux couches différentes: ce sont les **éléments de transition;** on les retrouve dans les colonnes « B ».

Exemple: Cr, Mn, Zr, Ta, etc.

Les propriétés chimiques des **éléments de transition** sont quelque peu anormales, parce que les électrons de valence sont pris non seulement sur la dernière couche, mais aussi dans le niveau en cours de remplissage

Système périodique (simplifié) des éléments



1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

de la couche pénultième, voire de l'antépénultième (v. 1.2.4: Chrome, titane).

Citons la famille du cuivre (I B), du zinc (II B), du titane (IV B), du vanadium (V B), du chrome (VI B) et du manganèse (VII B). Les éléments de la colonne VIII B sont difficiles à classer, ils constituent des **triades** et forment deux familles: celle du fer (Fe, Co, Ni) et celle du platine (Rh, Rn, Pd et Os, Ir, Pt). Citons encore la famille des terres rares (T.R.) que constituent les **lanthanides** et celle des **actinides** qui renferme outre Ac, Th, Pa et U, les **transuraniens,** ces derniers sont en général peu stables et n'existent pas dans la nature. Ils sont obtenus au moyen de réactions nucléaires appropriées (v. 11.5).

Signalons enfin qu'il y a beaucoup de façons de présenter le système périodique des éléments; dans les premières éditions nous avions choisi une forme plus ramassée avec groupes et sous-groupes. Nous estimons que la table proposée dans cet ouvrage se prête mieux aux interprétations, qu'elle est plus claire et plus logique (tableau A, page de garde).

Nous donnons p. 25 un schéma montrant l'ordre dans lequel se présentent, dans le tableau périodique, les principales propriétés des éléments (acide-base, ox-red ...) qui seront étudiées dans les chapitres suivants.

On remarque que le rayon des atomes augmente avec le nombre de couches électroniques et diminue avec la charge du noyau.

1.2.7. L'électronégativité.

C'est une notion importante pour la détermination des propriétés d'un atome dans ses relations avec d'autres éléments.

Il est difficile d'en donner une définition rigoureuse car son étude approfondie est du ressort de la chimie-physique. Néanmoins une connaissance, même superficielle de l'électronégativité, permet d'expliquer, qualitativement du moins, de nombreux phénomènes.

L'électronégativité d'un atome est une mesure de son **affinité pour les électrons** lors de liaisons.

Pauling a calculé l'électronégativité des principaux éléments, en prenant arbitrairement la valeur 2,1 pour celle de l'hydrogène.

Tableau de quelques électronégativités

F	4,0	C	2,5	P	2,1	Zr	1,6	Sc	1,3	Ba	0,9
O	3,5	S	2,5	Te	2,1	Ti	1,6	Mg	1,2	Na	0,9
N	3,0	I	2,4	As	2,0	Al	1,5	Li	1,0	Rb	0,8
Cl	3,0	Se	2,4	Sb	1,8	Bi	1,5	Sr	1,0	K	0,8
Br	2,8	H	2,1	Ge	1,7	Y	1,3	Ca	1,0	Cs	0,7

Ces valeurs ont été établies à partir de données énergétiques et électriques telles que les chaleurs de formation, les changements d'état, etc. Elles permettent de déterminer la nature des liaisons entre les atomes et le nombre d'oxydation N.O. (v. 2.7.5) des éléments dans les composés. Ces deux notions seront définies dans les chapitres suivants.

Le fluor possède la plus grande électronégativité, le césium la plus petite. Dans le tableau ci-dessus, on passe insensiblement du caractère non métallique au caractère métallique.

Ces caractères sont du reste relatifs; c'est ainsi que le carbone se comporte comme un non-métal vis-à-vis de l'iode ou de l'aluminium par exemple, et comme un métal par rapport au fluor, à l'oxygène ou au chlore.

Il faut remarquer que l'électronégativité d'un élément est en relation avec deux facteurs:

a) le nombre d'électrons externes;

b) le numéro de la couche où se trouvent les électrons externes.

Plus un atome possède d'électrons externes, plus il a tendance à en attirer d'autres en se liant pour obtenir un octet sur sa dernière couche. Cette tendance diminue toutefois avec l'éloignement de la dernière couche par rapport au noyau, c'est-à-dire quand n augmente. A l'intérieur d'une famille, l'électronégativité est plus forte pour les éléments du haut de la colonne que pour ceux du bas. Ces éléments ont un caractère électronégatif marqué ($> 1{,}7$), ce sont les non-métaux. Par contre, si un atome comprend peu d'électrons externes, il a plutôt tendance à les libérer pour revenir à l'octet de l'avant-dernière couche. L'électronégativité de tels éléments est faible ($< 1{,}7$); on dit qu'ils sont électropositifs: ce sont les métaux.

1.2.8. Exercices et problèmes. (v. tableau page de garde).

1. — Donner la composition du noyau et la structure électronique détaillée des atomes suivants:

$^{31}_{15}P$ $^{27}_{13}Al$ $^{40}_{20}Ca$ $^{45}_{21}Sc$ $^{51}_{23}V$ $^{75}_{33}As$

2. — Parmi les atomes ci-dessus, indiquer ceux qui appartiennent à un élément de transition.

3. — Quelle est la structure et le nom de l'atome dont la masse (A) vaut 39 et le numéro atomique (Z) 19?

4. — Dans quelle case du tableau périodique placeriez-vous les deux atomes suivants:

Premier atome: 11 protons, 12 neutrons, 11 électrons
Deuxième atome: 35 protons, 45 neutrons, 35 électrons.

5. — Pourrait-on, dans la même case que celle proposée pour le deuxième atome, en placer d'autres? Quelles structures peut-on leur attribuer? Auront-ils les mêmes propriétés chimiques? Pourquoi?

6. — L'élément sodium est-il stable? Pourquoi?

7. — L'écriture $^{27}_{13}Al$ représente-t-elle un atome, un isotope ou un élément?

8. — Quel est le nom de l'atome qui possède 6 couches électroniques, 5 électrons externes et appartient à un élément de transition?

9. — Quelle est la masse du magnésium naturel, sachant que cet élément est constitué de trois isotopes: ^{24}Mg (78,8%), ^{25}Mg (10,1%) et ^{26}Mg (11,1%)?

Réponses.

1. — **Phosphore** ($^{31}_{15}P$): 15 protons, 16 neutrons } noyau, 15 électrons

Structure électronique:

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

Les 5 électrons externes se répartissent en 1 paire ($3s^2$) et 3 célibataires ($3p^3$).

Aluminium ($^{27}_{13}Al$): 13 protons, 14 neutrons } noyau, 13 électrons

Structure électronique:

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

Les 3 électrons externes se répartissent en 1 paire ($3\,s^2$) et 1 célibataire ($3\,p^1$). Cet atome peut subir une activation. Les 3 électrons externes prennent alors la structure $3\,s^1\ 3\,p^2$ et sont tous célibataires.

Calcium ($^{40}_{20}Ca$): 20 protons, 20 neutrons } noyau; 20 électrons

Structure électronique:

$1\,s^2\ 2\,s^2\ 2\,p^6\ 3\,s^2\ 3\,p^6\ \mathbf{4\,s^2}$

La paire $4\,s^2$ est activée en $4\,s^1\ 4\,p^1$

Scandium ($^{45}_{21}Sc$): 21 protons, 24 neutrons } noyau; 21 électrons

Structure électronique:

$1\,s^2\ 2\,s^2\ 2\,p^6\ 3\,s^2\ 3\,p^6\ \mathbf{4\,s^2\ 3\,d^1}$

Vanadium ($^{51}_{23}V$): 23 protons, 28 neutrons } noyau; 23 électrons

Structure électronique:

$1\,s^2\ 2\,s^2\ 2\,p^6\ 3\,s^2\ 3\,p^6\ \mathbf{4\,s^2\ 3\,d^3}$

Arsenic ($^{75}_{33}As$): 33 protons, 42 neutrons } noyau; 33 électrons

Structure électronique:

$1\,s^2\ 2\,s^2\ 2\,p^6\ 3\,s^2\ 3\,p^6\ \mathbf{4\,s^2}\ 3\,d^{10}\ \mathbf{4\,p^3}$ (5 électrons externes)

2. — Le scandium et le vanadium sont des éléments de transition, car leurs électrons externes appartiennent à deux couches différentes.

3. — Noyau { 19 protons, 20 neutrons } ; 19 électrons

C'est le potassium.

4. — 1er atome: case 11. C'est le sodium (^{23}Na)
2e atome: case 35. C'est le brome (^{80}Br).

5. — Dans la case 35, on peut placer tous les isotopes du brome. L'atome proposé renferme 35 protons et 45 neutrons dans son noyau, mais il existe d'autres atomes dont le noyau contient, à côté des 35 protons, soit 44 (^{79}Br), soit 46 neutrons (^{81}Br). Ils ont tous les mêmes propriétés chimiques, car la structure électronique est la même (7 électrons externes). Les propriétés chimiques de l'élément brome se rapprochent beaucoup de celles des autres éléments contenus dans la même colonne (F, Cl et I), à cause de la similitude de structure de la couche externe.

6. — Non, car sa couche électronique externe ne renferme qu'un électron. Il n'y a pas l'octet.

7. — $^{27}_{13}Al$ représente un atome ou un isotope de l'élément aluminium.

8. — C'est le tantale (^{73}Ta).

9. — $\frac{78,8 \cdot 24}{100} + \frac{10,1 \cdot 25}{100} + \frac{11,1 \cdot 26}{100} = x \qquad x = 24,31$

La masse du magnésium naturel est 24,31.

CHAPITRE 2

LA MOLÉCULE

2.1. Généralités.

Nous avons défini l'atome comme la plus petite masse d'un élément chimique susceptible d'entrer en réaction.

Dans la plupart des cas, les atomes ne peuvent pas exister à l'état libre; les atomes isolés se groupent, s'assemblent, pour former des molécules ou des systèmes cristallins.

Comment les atomes peuvent-ils se grouper pour former des molécules?

1er cas. — Des atomes d'un même élément se groupent entre eux toujours de la même façon; par exemple, deux atomes d'hydrogène se groupent pour former une molécule d'hydrogène représentée conventionnellement par l'expression H_2. Une telle molécule est une molécule de **corps simple.**

Une molécule de corps simple ne contient qu'une seule sorte d'atome. (Sous le terme d'atome on désigne ici tous les atomes d'un même élément.)

2e cas. — Des atomes de **différents éléments** se groupent pour former la molécule d'un certain corps, toujours de la même façon et dans le même rapport; par exemple, deux atomes d'hydrogène se lient à un atome d'oxygène pour donner une molécule d'eau. L'expression H_2O représente une telle molécule, c'est une molécule d'un **corps composé.**

Une molécule de corps composé (ou combinaison) est formée de plusieurs sortes d'atomes.

2.2. Formule.

Alors que les atomes d'un même élément sont représentés [1] par un même symbole, les molécules sont représentées par une **formule.**

On aurait pu représenter la molécule d'hydrogène par les lettres HH, on préfère utiliser la formule H_2; le nombre 2, placé en bas et à droite du symbole de l'atome, indique que l'on a pris 2 atomes d'hydrogène pour former la molécule. Ces deux atomes sont liés par des forces que l'on étudiera plus loin. Tandis que l'expression 2H représente simplement deux atomes d'hydrogène indépendants l'un de l'autre, leur existence sous cette forme ne sera d'ailleurs que fugace; étant donné leur affinité, ils se lieront très vite pour donner la molécule H_2, seule forme existant à l'état libre.

donc 2 H = 2 atomes d'hydrogène indépendants l'un de l'autre.
H_2 = formule représentant une molécule d'hydrogène.

Dans le cas de molécules plus compliquées comme H_2O, H_2SO_4, H_3PO_4, on aurait pu écrire respectivement HHO, HHSOOOO, HHHPOOOO. Il est superflu d'insister sur les inconvénients d'une telle représentation, tant pour la lecture que pour l'écriture.

Comme en algèbre, on convient de ne pas écrire l'indice 1.

Certaines substances, comme l'eau oxygénée H_2O_2 ou le glucose $C_6H_{12}O_6$ ont des formules dont tous les indices possèdent un ou des diviseurs communs. On pourrait être tenté de « simplifier » les formules en écrivant HO pour H_2O_2 et CH_2O pour $C_6H_{12}O_6$; on ne doit pas le faire sans autre, car on verra que la formule doit aussi indiquer la véritable structure de la molécule. Or, la molécule H_2O_2 contient 2 atomes d'hydrogène et 2 atomes d'oxygène tandis que celle de glucose est formée de 6 atomes de carbone, 12 atomes d'hydrogène et 6 atomes d'oxygène; la simplification n'est donc pas possible.

[1] Les atomes sont représentés par un symbole (qui est le même pour un même élément), c'est ainsi que Cl est le symbole du chlore 35 comme celui du chlore 37.

Nous pouvons définir **la molécule comme la plus petite masse d'un corps simple ou composé susceptible d'exister à l'état isolé.** Elle est représentée par **une formule qui indique non seulement la constitution qualitative de la substance, mais aussi les quantités relatives des constituants.**

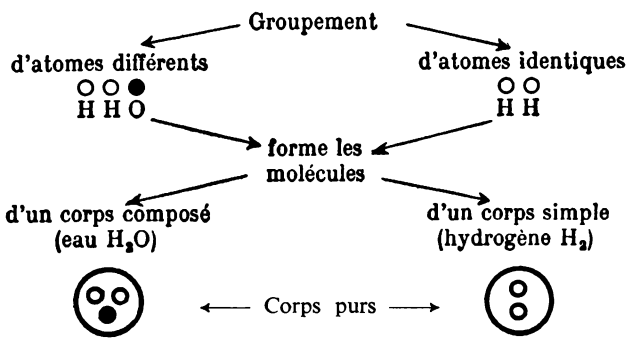
On appelle **corps pur** (ou espèce chimique) **une substance dont toutes les molécules sont semblables entre elles.** Un corps pur, simple ou composé, est donc formé d'**une seule sorte de molécule.**

Au contraire, un **mélange** est constitué d'**autant de sortes de molécules différentes que le mélange contient d'espèces chimiques.**

Remarque. — La **composition d'un corps pur est parfaitement déterminée,** non seulement au point de vue **qualitatif,** mais aussi **quantitatif** et cette constitution est donnée par **la formule chimique.**

Ainsi, bien que formée des mêmes sortes d'atomes, l'eau oxygénée H_2O_2 est parfaitement distincte de l'eau ordinaire H_2O. De même, l'oxygène O_2 est un corps pur différent de l'ozone O_3; il faut donc considérer l'ensemble des molécules O_2 et O_3 comme un mélange.

Résumé



Matière { **Corps purs** (espèces chimiques) { **Corps composés:** Eau, sel, rouille ; **Corps simples:** Hydrogène, oxygène, fer } ; **Mélanges:** eau de mer (eau + sel), air (oxygène + azote) }

2.3. Masse moléculaire.

2.3.1. Définition.

On appelle **masse moléculaire relative (M), la somme des masses atomiques relatives des atomes constituant la molécule.**

Exemples.

Masse moléculaire de l'eau H_2O

$$\begin{aligned} 2\,H &= 2 \\ O &= 16 \\ \text{masse moléculaire } H_2O &= 18 \end{aligned}$$

Masse moléculaire de l'acide sulfurique H_2SO_4

$$\begin{aligned} 2\,H &= 2 \\ S &= 32 \\ 4\,O &= 64 \\ \text{masse moléculaire } H_2SO_4 &= 98 \end{aligned}$$

On rencontre parfois des formules comprenant des parenthèses comme $Ca_3(PO_4)_2$, l'indice 2 placé en bas et à droite de la parenthèse double la quantité d'atomes qu'elle renferme, le reste de la molécule étant inchangé:

$$\begin{aligned} 3\,Ca &= 3 \times 40 = 120 \\ 2\,P &= 2 \times 31 = 62 \\ 8\,O &= 8 \times 16 = 128 \\ \text{masse moléculaire } Ca_3(PO_4)_2 &= 310 \end{aligned}$$

Remarque. — H_2O, NaCl représentent respectivement **une** molécule d'eau et **une** molécule de chlorure de sodium; **deux** molécules d'eau, **cinq** molécules de chlorure de sodium sont représentées par $2\,H_2O$ et 5 NaCl.

En principe, on ne devrait donc pas utiliser les formules chimiques comme de simples abréviations pour désigner **de** l'eau, ou **du** chlorure de sodium.

Masse moléculaire de l'eau H_2O
Masse moléculaire de l'acide sulfurique H_2SO_4

2.3.2. Molécule-gramme et Atome-gramme.

La formule chimique représente une certaine quantité de matière du corps considéré. Il est commode, dans les expériences et les calculs, d'utiliser des quantités de matière qui sont en rapport avec les masses moléculaires et atomiques. On a choisi la **molécule-gramme.**

Une molécule-gramme est une quantité de substance égale à la masse moléculaire de cette substance exprimée en grammes.

mole → signifie molécule-gramme (souvent aussi **Mol**). Nombre de moles $= \frac{P}{M}$ (g).

Exemples.

18 grammes d'eau = une molécule-gramme d'eau H_2O
98 grammes d'acide sulfurique = une molécule-gramme H_2SO_4
100 grammes de carbonate de calcium = une molécule-gramme $CaCO_3$

ou encore

36 grammes d'eau = deux molécules-grammes H_2O

Par analogie, on définit de même: **l'atome-gramme, une quantité de substance égale à la masse atomique relative exprimée en grammes.**

1 gramme d'hydrogène = un atome-gramme d'hydrogène
16 grammes d'oxygène = un atome-gramme d'oxygène
32 grammes d'oxygène = deux atomes-grammes d'oxygène
32 grammes de soufre = un atome-gramme de soufre

Définition analogue pour l'ion-gramme

Toutes les molécules-grammes renferment le même nombre de molécules.

$$N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$$

C'est le Nombre d'Avogadro.

2.4. Lois fondamentales pondérales.

A titre historique, nous tenons à rappeler ici quelques lois fondamentales qui ont permis à la chimie de prendre son essor au 18e siècle. Grâce à elles, la chimie moderne a pu se développer, sans que les savants de l'époque aient eu connaissance de la structure intime de la matière.

La balance a été l'instrument essentiel de ceux qui ont créé la chimie moderne. Les trois principales lois fondamentales sont:

a) la loi de Lavoisier ou loi de conservation de la matière,
b) la loi de Proust ou loi des proportions définies,
c) la loi de Dalton ou loi des proportions multiples.

Ces lois montrent que des rapports immuables existent entre les poids des constituants dans les substances et les réactions chimiques. Elles ont amené les chimistes à concevoir l'atome, la molécule, et à imaginer la notation symbolique et l'équation chimique.

Si donc nous admettons l'existence de la molécule et de l'atome, ces lois sont pour nous évidentes.

Comme nous avons, dans cet ouvrage, établi dès le début la structure atomique et moléculaire de la matière, nous exposerons rapidement ces lois, en raison de leur intérêt historique, surtout.

2.4.1. Loi de Lavoisier.

Lavoisier a donné à la loi de la conservation de la matière l'énoncé suivant: « **Rien ne se crée, rien ne se perd, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature.** » On peut poser en principe que dans toute opération chimique, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération.

On pourrait dire:

Lors d'une réaction chimique effectuée dans un système isolé, la quantité de matière mise en jeu ne diminue ni n'augmente de masse, quelles que soient les transformations.

L'atome est pour nous la particule finale inaltérable de matière. La masse d'une molécule est la somme des masses des atomes qui la constituent. La réaction chimique démolit les molécules du système initial dont les atomes se groupent différemment pour former les molécules du système final.

On retrouve donc dans le système final les mêmes espèces et le même nombre d'atomes que dans le système initial. Par conséquent la masse ne change pratiquement pas, ce qui n'est pas le cas dans les réactions nucléaires (voir 11.5), qu'il ne faut pas confondre avec les réactions chimiques.

2.4.2. Loi de Proust ou loi des proportions définies.

Pour former un composé, les éléments chimiques se combinent toujours dans des proportions invariables.

Le cuivre forme avec l'oxygène un oxyde noir dont la composition, révélée par l'analyse, est 80% de cuivre et 20% d'oxygène.

Toute autre combinaison de cuivre et d'oxygène, dont les proportions sont différentes, n'est pas de l'oxyde noir. Par exemple, on connaît une combinaison cuivre-oxygène qui renferme 89% de cuivre et 11% d'oxygène; c'est un oxyde rouge.

La théorie atomique ne fait que mettre en évidence la loi de Proust. Le CuO, oxyde noir, est évidemment différent du Cu_2O, oxyde rouge.

2.4.3. Loi de Dalton ou loi des proportions multiples.

Lorsque deux éléments forment diverses combinaisons, les diverses masses de l'un d'eux qui se combinent avec la même masse de l'autre, sont toujours dans un rapport simple.

Pour saisir cette loi, il est utile de prendre un exemple: l'azote forme avec l'oxygène cinq combinaisons. Dans 100 g de chaque combinaison analysée on trouve:

	Azote	Oxygène
Hémioxyde d'azote (N_2O)	63,6	36,4
Monoxyde d'azote (NO)	46,7	53,3
Sesquioxyde d'azote (N_2O_3)	36,9	63,1
Bioxyde d'azote (NO_2)	30,4	69,6
Hémipentoxyde d'azote (N_2O_5) . . .	25,9	74,1

Nous ne voyons apparaître aucun rapport simple dans ces résultats. Mais pour exprimer les valeurs conformément à l'énoncé de la loi de Dalton, **il faut rapporter les quantités d'oxygène à la même quantité d'azote.** Prenons, par exemple, 100 parties d'azote:

	Azote	Oxygène	
Hémioxyde d'azote	100	57	1×57
Monoxyde d'azote.	100	114	2×57
Sesquioxyde d'azote	100	171	3×57
Bioxyde d'azote	100	228	4×57
Hémipentoxyde d'azote	100	285	5×57

Il y a rapport simple entre les quantités d'oxygène. Ce qui est évident lorsqu'on connaît la formule de ces molécules.

2.5. Lois des volumes gazeux (Gay-Lussac et Avogadro).

2.5.1. Loi de Gay-Lussac.

En effectuant une étude expérimentale des réactions de corps pris à l'état gazeux, Gay-Lussac, en 1805, remarqua que les volumes des gaz entrant en réaction ou ceux produits par la réaction étaient toujours dans un rapport simple (c'est-à-dire exprimés par des nombres entiers et relativement petits, en principe inférieurs à 10).

Par exemple, en combinant de l'oxygène et de l'hydrogène pour faire de l'eau, il faut exactement un volume d'hydrogène double de celui d'oxygène et le volume de vapeur d'eau était lui aussi double de celui de l'oxygène. **Tous les volumes doivent être ramenés par le calcul aux mêmes conditions.**

Toute quantité supplémentaire d'hydrogène n'entre pas en réaction.

Hydrogène	+	Oxygène	=	Eau (vapeur)
2 vol		1 vol		2 vol

De même, il faut exactement 2 litres d'oxyde de carbone réagissant avec 1 litre d'oxygène pour obtenir 2 litres de gaz carbonique. On peut exprimer la relation trouvée expérimentalement par Gay-Lussac ainsi:

Dans une réaction chimique, il y a toujours un rapport simple entre les volumes des gaz de la réaction.

2.5.2. Hypothèse d'Avogadro.

En 1811, Avogadro proposa, pour expliquer cette loi, une hypothèse très simple:

> **Dans de mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de gaz renferment le même nombre de molécules.**

Cette hypothèse lui était suggérée par des considérations théoriques sur l'origine de la pression dans les gaz.

Cela signifie donc que, dans les mêmes conditions de température et de pression, un litre de chlore, un litre d'hydrogène, un litre de gaz acide chlorhydrique, renferment le même nombre de molécules.

Examinons les conséquences de cette hypothèse.

L'expérience montre que:

Chlore	+	Hydrogène	=	Acide chlorhydrique (gaz)
1 litre		1 litre		2 litres

D'après l'hypothèse d'Avogadro, cela signifie évidemment que 1 molécule de chlore réagit avec 1 molécule d'hydrogène pour donner **deux** molécules d'acide chlorhydrique.

Comme une molécule d'acide chlorhydrique contient naturellement des atomes de chlore et d'hydrogène **entiers** et non pas des fractions d'atomes, il faut admettre que la molécule d'hydrogène contient **deux** atomes d'hydrogène (ou multiple de 2) pour en fournir à chaque molécule d'acide chlorhydrique.

Un raisonnement identique peut être fait pour le chlore.

D'autres expériences montrèrent que **les éléments chimiques gazeux ont des molécules diatomiques** (il y a des exceptions, ex. les gaz rares monoatomiques, l'ozone O_3 qui est triatomique).

Nous pouvons maintenant écrire les réactions précédentes en utilisant les symboles

$$\begin{array}{l} 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O\,(gaz) \\ 2\,vol\ \ 1\,vol\ \ \ 2\,vol \\ 2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 \\ 2\,vol\ \ 1\,vol\ \ \ 2\,vol \\ H_2\ \ + Cl_2 = 2\,HCl \\ 1\,vol\ \ 1\,vol\ \ \ 2\,vol \end{array}$$

« L'hypothèse d'Avogadro » est aujourd'hui considérée comme une loi, car on peut la déduire facilement de l'équation générale des gaz parfaits (v. Cours de physique):

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = \frac{PV}{T} = \text{constante (pour une masse donnée de gaz)}$$

P et V, P_1 et V_1, P_2 et V_2 représentent la pression et le volume respectivement aux températures T, T_1, T_2.

Cette constante, pour une molécule-gramme est égale à R = 0,0820 litre-atm./degré.

Aux conditions normales, la densité absolue de l'oxygène gazeux est

1,429 g/l.

donc

$$V = \frac{M}{D} = \frac{32{,}00}{1{,}429} = 22{,}4 \text{ litres}$$

Introduisons le volume trouvé dans l'équation des gaz parfaits (aux conditions normales)

$$\begin{array}{l} V_0 = 22{,}4 \text{ litres} \\ P_0 = 1 \text{ atmosphère} \\ T_0 = 273^\circ\,K \\ \dfrac{P_0V_0}{T_0} = R = 0{,}0821 \text{ litre-atm./degré} \end{array}$$

2.5.3. Conséquences de l'hypothèse d'Avogadro.

Volume universel. — Toutes les molécules-grammes renfermant le même nombre de molécules ($6 . 10^{23}$) et chaque molécule occupant à l'état gazeux le même volume, il en résulte que la molécule-gramme de tous les gaz occupe, dans les mêmes conditions de pression et de température, le même volume.

Dans les conditions normales (O° et 76 cm de mercure) ce volume est de

22,413 litres [1]

C'est ainsi que:

2 g d'hydrogène H_2 occupent un volume de 22,4 litres
32 g d'oxygène O_2 occupent un volume de 22,4 litres
28 g de CO occupent un volume de 22,4 litres

Masse spécifique. — La masse spécifique d'un gaz est la masse de l'unité de volume de ce gaz: elle s'exprime, en général, en gramme par litre.

Toutes les molécules-grammes des gaz occupant le même volume de 22,4 litres, la masse spécifique (Ps) (pour les conditions normales) sera donnée par la formule:

$$Ps = \frac{Mol}{22,4}\ g/l$$

Mol = molécule-gramme

Densité. — La densité relative d'un gaz est le rapport de la masse d'un certain volume de gaz à la masse du même volume d'air (dans les mêmes conditions de pression et de température).

La masse d'un litre d'air étant de 1,293 g, celle d'un litre de gaz: $\frac{Mol}{22,4}$, la densité est donnée par la formule:

$$d = \frac{Mol}{22,4 . 1,29} = \frac{Mol}{28,9}$$

[1] De petites corrections doivent être apportées lorsque le gaz est éloigné des conditions idéales.

Remarque I. — Les deux formules précédentes permettent de déterminer le poids moléculaire d'une substance inconnue (à condition qu'elle soit gazeuse ou puisse être obtenue à l'état de vapeur).

$$\boxed{\text{Mol} = \text{Ps} \cdot 22{,}4} \quad \text{ou} \quad \boxed{\text{Mol} = \text{d} \cdot 28{,}9}$$

Remarque II. — Il est nécessaire avant d'entreprendre les calculs, de ramener les volumes gazeux aux conditions normales. On applique la loi des gaz parfaits:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \text{constante}$$

V = volume de gaz à la temp. T
T = temp. absolue du gaz ($T = t + 273$)° K
P_0 = pression normale (760 mm Hg)
V_0 = volume aux conditions normales
T_0 = 273° K

Exemple numérique: Quel est le volume, aux conditions normales, d'une masse de gaz dont le volume à 27° et à la pression de 720 mm est de 380 cm³?

$$V_0 = \frac{380 \cdot 720 \cdot 273}{760 \cdot 300} = 327{,}6 \text{ cm}^3$$

Les lois de Gay-Lussac et Avogadro ne s'appliquent qu'aux substances à l'état gazeux.

Remarque. — En chimie on utilise indifféremment les termes: masse et poids spécifiques.

2.5.4. Exercices.

Nous supposerons dans tous les exercices qui suivent, que les gaz sont pris aux conditions normales.

1. — Quel est le volume occupé par 100 g d'hydrogène?
2. — Quel est le poids de l'air enfermé dans une chambre de 60 m³?
3. — Quel est le poids de 448 litres de CO_2?

4. — Un corps pur gazeux a un poids spécifique de 2,86 g/l. Quel est son poids moléculaire?

5. — Quels volumes d'hydrogène et d'oxygène obtiendra-t-on en décomposant 900 g d'eau?

6. — Lors de la transformation du sucre en alcool $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$, il se dégage 112 l de CO_2 (gaz carbonique). Calculer le poids de sucre décomposé.

7. — Quels volumes d'hydrogène et d'azote faut-il pour obtenir par synthèse 1000 litres de gaz ammoniac?

8. — Un gaz combustible est composé de 50% d'hydrogène, 30% de méthane et 20% d'azote (en volume). Par combustion, l'hydrogène donne de l'eau; le CH_4, du CO_2 et de l'eau. L'azote n'entre pas en réaction. On demande: les équations de combustion, le volume d'oxygène nécessaire à la combustion d'un mètre cube de ce gaz ainsi que la masse d'eau, le volume de CO_2 obtenu et la masse spécifique du mélange gazeux.

Réponses.

1. — 2 g de H_2 occupent 22,4 l.
100 g de H_2 occupent x

$$\boxed{x = 1120\ l}$$

2. — Dans 60 m³ d'air il y a 12 m³ d'oxygène et 48 m³ d'azote.

22,4 l de O_2 pèsent 32 g.
12.000 l de O_2 pèsent x g. x = 17143 g.
22,4 l de N_2 pèsent 28 g.
48.000 l de N_2 pèsent y g. y = 60000 g.

Poids de 60 m³ d'air = 77143 g. soit $\boxed{77{,}1\ kg}$

3. — x = 880 g.

4. — Mol = Ps. 22,4 = 2,86 . 22,4 = 64 g. $\boxed{M. = 64}$

5. — L'équation montre que pour obtenir 2 molécules d'eau il faut 2 molécules d'hydrogène et 1 molécule d'oxygène.

$$\begin{array}{ccccc} 2 \cdot 22{,}4 & & 22{,}4 & & 2 \cdot 18 \\ 2\,H_2 & + & O_2 & = & 2\,H_2O \\ x & & y & & 900\ g. \end{array}$$

2 . 18 g d'eau donneront 2 . 22,4 l de H_2
900 g d'eau donneront x l de H_2

$$\boxed{x = 1120\ l \text{ de } H_2}$$

2 . 18 g d'eau donneront 22,4 l de O_2
900 g d'eau donneront y l de O_2

$$y = 560 \text{ l de } O_2$$

Remarque: Si on avait demandé le poids d'hydrogène et d'oxygène, au lieu de 2 . 22,4 l on aurait posé 2 . 2 g pour l'hydrogène et pour l'oxygène 32 g.

6. — $\underset{x}{C_6H_{12}O_6} = 2\,C_2H_6O + 2\,\underset{112}{CO_2}$ (180 ; 2 . 22,4)

$$x = 450 \text{ g de sucre}$$

7. — L'équation de synthèse s'écrit:

$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$
1 vol 3 vol 2 vol

Dans ce cas, tous les termes étant gazeux, les calculs ne sont pas nécessaires.

Pour obtenir 1000 l de NH_3, il faut 500 l de N_2 et 1500 l de H_2.

8. — Il est question d'un mélange gazeux; on écrit donc une équation de combustion pour chaque constituant

(1) 22,41 11,2 l = 18 g
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$
500 l x l z g

(2) 22,4 2 . 22,4 22,4 2 . 18
$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$
300 y v u

1 m³ de gaz renferme { 500 l de H_2 ; 300 l de CH_4 ; 200 l de N_2

Volume d'oxygène

Pour H_2 x = 250 l (1)
Pour CH_4 y = 600 l (2)
850 l **d'oxygène** pour brûler 1 m³ de gaz.

Volume de CO_2 v = 300 l (2)

Masse d'eau

De l'équation (1) $\frac{22,4}{500} = \frac{18}{z}$ $z \cong 402$ g

De l'équation (2) $\frac{22,4}{300} = \frac{2.18}{u}$ $u = 482$ g

Au cours de la combustion du gaz il se forme 884 g d'eau.

Masse d'un mètre cube du gaz

22,4 l de H_2 pèsent 2 g
500 l de H_2 pèsent x_1 g $x_1 = 44,6$ g

22,4 l de CH_4 pèsent 16 g
300 l de CH_4 pèsent y_1 g $y_1 = 214,2$ g

22,4 l de N_2 pèsent 28 g
200 l de N_2 pèsent z_1 g. $z_1 = 250$ g

Masse d'un mètre cube = 508,8 g

La masse spécifique, c'est-à-dire la masse d'un litre = $\frac{508,8}{1000}$ = **0,509 g/l**

2.6. Mélanges et corps purs.

Avant d'aborder le détail de la structure des molécules et la nature des liaisons entre atomes, examinons comment la matière se présente dans la nature et comment on peut arriver à isoler des corps purs, de manière à en examiner la structure.

Les substances qui constituent les innombrables corps matériels sont elles-mêmes très diverses dans leur aspect et leurs propriétés.

L'observation directe nous montre que la matière se présente à nous sous trois états principaux:

l'état **solide,** l'état **liquide,** l'état **gazeux.**

Exemples: **Solide:** granit, quartz, bois.
liquide: eau, vin, sang.
gazeux: air, gaz de houille, acétylène.

2.6.1. Mélanges.

Quand on examine la substance d'un corps matériel, on observe souvent qu'elle est un mélange hétérogène.

On appelle **mélange hétérogène,** les substances qui sont formées de constituants différents dans leur aspect et leur nature et dont les particules plus ou moins grosses sont dispersées les unes parmi les autres; la terre ordinaire, le granit, la farine sont des exemples de tels mélanges. A l'œil nu, à la loupe ou au moyen du microscope, on distingue les particules des constituants différents; les grains de mica et de quartz, dans le granit; les grains d'amidon et de gluten, dans la farine.

Les liquides peuvent former des mélanges hétérogènes avec les solides. L'eau boueuse, le lait dans lequel les particules de graisse sont dispersées dans le liquide. Enfin, les liquides entre eux peuvent former des mélanges hétérogènes; par exemple, l'huile dispersée dans l'eau par agitation.

2.6.2. Analyse immédiate.

La première tâche du chimiste est de séparer des mélanges hétérogènes, les divers constituants homogènes, c'est-à-dire les substances dont chaque particule est identique **(à l'échelle considérée)** à la particule voisine par son aspect et ses propriétés.

Cette opération se nomme **analyse immédiate** et use de divers procédés qui, dans la pratique, sont fréquemment employés.

Exemples d'analyse immédiate

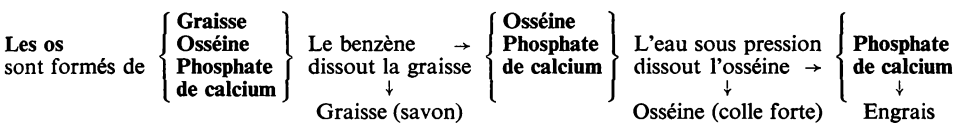
Cas d'un mélange solide-solide. — Le **tamisage** permet de classer les particules selon leurs dimensions. Si les particules des divers constituants sont de **densités différentes,** elles peuvent être séparées soit par un courant d'air **(ventilation),** soit par un courant d'eau **(lévigation).** Exemple: traitement des sables aurifères.

Si un des constituants est soluble dans l'eau ou dans un autre liquide, s'il est fusible à une température plus basse que les autres, on effectue la séparation par l'un des procédés suivants:

Dissolution ou lavage (extraction du principe odorant des fleurs par un dissolvant approprié, élimination des taches sur les tissus).

Exemple: **Récupération des os**

Les constituants sont séparés par dissolution.



Fusion (séparation du soufre de son minerai naturel).

Cas d'un mélange liquide-solide. — La **filtration** permet de séparer facilement du liquide les constituants solides. Le mélange est versé sur un filtre (tissu ou papier) qui laisse passer le liquide (filtrat) et retient les particules solides.

Le diamètre des pores du filtre détermine la taille des particules retenues, par exemple, un filtre en papier a des pores d'environ 0,001 cm de diamètre, il ne peut donc pas retenir des particules plus fines; tandis que ceux d'un filtre de porcelaine non vernie peuvent atteindre 0,0001 cm soit une dimension inférieure à celle d'un microbe (dans ce dernier cas, il faudra tenir compte des phénomènes d'adsorption).

Décantation. — Il est souvent plus commode de laisser reposer le mélange solide-liquide. La séparation se fait alors spontanément, les particules solides formant un dépôt surmonté du liquide.

On décante alors en évacuant la couche liquide. (Pétrole brut pour éliminer les boues.)

La **centrifugation** permet d'accélérer considérablement le dépôt du précipité, on remplace l'action de la pesanteur par celle de la force centrifuge (on atteint aisément des accélérations 100 à 1000 fois plus grandes que g). Les appareils beaucoup plus compliqués et difficiles à manier, dits ultra-centrifugeuses peuvent séparer différentes espèces de très grosses molécules en utilisant des accélérations de 100 000 g. [1]

Cas de deux liquides. — Lorsque deux ou plusieurs liquides qui ne se dissolvent pas réciproquement sont dispersés les uns dans les autres, le repos du mélange amène généralement une séparation de ces liquides, qui se répartissent alors dans le récipient en couches superposées par ordre de densité. On pourra facilement décanter séparément les diverses couches. Au laboratoire, on emploie à cet effet l'**entonnoir à robinet** ou à **décantation.**

Les centrifugeuses peuvent aussi servir à séparer les constituants non miscibles (phases) d'un mélange de deux ou plusieurs liquides, exemple: extraction de la crème du lait.

2.6.3. Mélanges homogènes.

Après ces opérations, on se trouve en présence de substances homogènes solides ou liquides qui, à l'œil, à la loupe ou au microscope, ne

[1] g représente ici la valeur de l'accélération de la pesanteur à la surface de la terre ($g = 9{,}81$ m/sec^2).

présentent pas de différences. Mais nous ne savons pas encore si la substance est une **espèce chimique pure.**

Elle peut être encore un mélange de plusieurs constituants.

Le type des **mélanges homogènes** est la **solution,** par exemple l'eau de mer, l'eau sucrée, le vin et les mélanges gazeux (air).

L'**analyse immédiate** des mélanges homogènes s'effectue par des procédés spéciaux:

Si un corps solide est en solution dans un liquide volatil, l'eau, l'alcool par exemple, on laisse le liquide s'évaporer ou on provoque sa vaporisation en chauffant la solution. On peut ainsi recueillir le corps solide, résidu de l'évaporation totale du liquide.

L'évaporation partielle du liquide amène aussi le corps solide, lorsqu'il se trouve en solution saturée, à se séparer par **cristallisation.** La filtration et la décantation permettent alors de séparer la substance cristallisée de la solution mère (purification des substances solides).

On peut aussi par **cristallisation fractionnée,** c'est-à-dire en recueillant par une évaporation progressive du liquide, les cristallisations qui se forment successivement aux diverses concentrations de la solution mère, séparer plusieurs constituants solides dissous dans un liquide (extraction du radium).

La **distillation** est un procédé de séparation de plusieurs liquides. L'appareil à distiller est composé d'un ballon, renfermant le mélange liquide, il est muni d'une tubulure latérale qui peut être prolongée par un réfrigérant, c'est-à-dire par un manchon entourant le tube et dans lequel on fait circuler de l'eau froide. Les vapeurs sont condensées dans le tube refroidi, le liquide obtenu (distillat) est recueilli dans un récipient ad hoc.

Si le corps est un mélange de plusieurs liquides à points d'ébullition suffisamment différents, on peut, en recueillant les fractions successives de la distillation, séparer les divers constituants **(distillation fractionnée).**

Par exemple, on traite par cette méthode, les pétroles bruts pour en séparer les produits usuels: éther de pétrole, essences, pétrole d'éclairage, huiles de graissage.

Remarque. — Les gaz forment toujours des mélanges homogènes. On utilise fréquemment, pour les séparer, le procédé de liquéfaction totale du mélange, suivi de distillation fractionnée (air liquide → oxygène et azote).

On peut aussi éliminer un ou plusieurs gaz constituants d'un mélange par **absorption** ou **adsorption.**

Dans l'**absorption,** les molécules de la substance absorbée se retrouvent mélangées à la masse de l'absorbant; si celui-ci est solide il forme avec elle une solution. L'air humide est desséché quand on le fait passer dans l'acide sulfurique concentré qui est très avide d'eau...

L'absorption est donc un phénomène intéressant toute la masse, elle se fait en profondeur.

Dans l'**adsorption,** les molécules de gaz, de liquide ou d'un corps dissous sont retenues à la surface d'une substance: l'**adsorbant.** L'adsorption sera donc proportionnelle à la surface de l'adsorbant, qu'on utilise généralement en poudre fine ou sous forme de masse spongieuse. Dans les masques à gaz, le charbon de bois placé dans le filtre (charbon actif) présente une surface d'environ 400 m^2 par gramme, il adsorbe les gaz toxiques.

L'adsorption est un phénomène de surface.

2.6.4. Substance ou espèce chimique pure.

Après avoir séparé des mélanges ordinaires les corps homogènes, comment reconnaît-on que le corps est une espèce unique, une substance chimique pure et non un mélange homogène?

C'est l'identité de toutes les fractions que l'on peut séparer d'un corps matériel, qui est le critérium de la substance chimique pure.

Si on fractionne un corps par des changements d'états physiques (fusion, vaporisation, dissolution, cristallisation) en recueillant séparément les fractions et si, en examinant chaque fraction, on trouve les mêmes **constantes** physiques: densité, indice de réfraction, point de fusion, d'ébullition, conductibilité électrique, etc., le corps ne contient qu'une seule espèce chimique, le corps est une **substance chimique pure.**

2.6.5. Transformation de la matière. Phénomènes physiques et chimiques.

Nous avons maintenant séparé, de leurs mélanges homogènes ou non homogènes, les substances chimiques pures; le soufre, la cellulose du bois, l'eau distillée, l'oxygène de l'air... Le nombre de ces substances ou espèces chimiques, solides, liquides ou gaz est très grand. Ce sont les diverses espèces sous lesquelles la matière se présente au chimiste et dès lors, **l'objet de la chimie sera d'étudier ces substances, d'en mettre les analogies en évidence pour les classer en différentes catégories et arriver ainsi par des simplifications à reconnaître les propriétés générales de la matière et sa nature intime.**

Une substance n'est pas immuable. Soumise à l'action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité, mise en contact intime avec d'autres substances, une substance se transforme, elle apparaît sous un autre aspect avec d'autres propriétés.

Ces transformations de la matière, ces phénomènes, peuvent être **physiques ou chimiques.**

Phénomènes physiques. — Prenons par exemple de l'eau à la température ordinaire. C'est une substance liquide. Une partie chauffée à une température suffisamment élevée se transforme en vapeur. Une autre partie, refroidie à une température suffisamment basse, se transforme en glace.

Nous avons maintenant trois substances qui, à première vue, semblent bien différentes: l'eau, la vapeur, la glace. Mais si nous ramenons le tout aux conditions initiales, c'est-à-dire à la température ordinaire, nous retrouvons dans les trois cas la même substance, l'eau liquide. La substance de la matière n'a pas changé.

La transformation a laissé l'espèce chimique intacte. Le phénomène est un **phénomène physique.**

Phénomènes chimiques. — Soumettons maintenant l'eau liquide à l'action d'un courant électrique continu.

Nous voyons apparaître autour des électrodes qui amènent le courant, un dégagement gazeux.

Arrêtons le courant, le phénomène cesse, mais le gaz rassemblé au-dessus du liquide reste à l'état gazeux. Une partie de l'eau a disparu et un mélange de gaz est apparu. Ce mélange de gaz est constitué de deux nouvelles espèces chimiques: l'oxygène et l'hydrogène.

La transformation a modifié l'espèce chimique.

Le phénomène est un **phénomène chimique,** il s'est produit une **réaction chimique.**

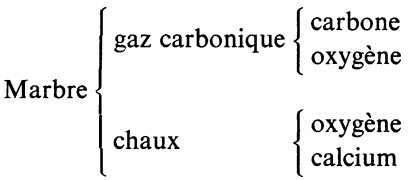
Exemples de phénomènes:

Physiques	**Chimiques**
Fil de platine incandescent à haute température.	Combustion du carbone.
Fusion de la paraffine.	Formation de la rouille.
Dissolution du sucre.	Acidification du vin (vinaigre).

2.6.6. Corps simples et corps composés ou combinaisons.

Prenons maintenant successivement toutes les espèces chimiques et soumettons-les, chacune **isolément,** au processus d'analyse.

Par exemple, le marbre chauffé à 1000°, donne deux substances: le gaz carbonique et la chaux. Ces deux substances, prises isolément, donnent par une nouvelle analyse, encore d'autres substances:



Le marbre a donc donné par cette double analyse trois nouvelles substances: le carbone, l'oxygène et le calcium.

Mais ces trois nouvelles substances, prises isolément, ne peuvent plus être décomposées par les moyens ordinaires dont nous disposons. L'expérience a montré en effet que d'analyse en analyse, on arrive très vite à des substances finales qui ne sont plus décomposables en de nouvelles substances.

C'est pourquoi on leur a donné le nom de **corps simples,** par opposition aux **corps composés** ou combinaisons, qui désignent les substances décomposables par l'analyse.

2.6.7. Exercices.

1. — Comment peut-on séparer les constituants d'un mélange de sel de cuisine et d'iode? (L'iode est insoluble dans l'eau froide).

2. — Comment enlever une tache de graisse?

3. — Soit un mélange dont il s'agit de séparer les constituants. Que doit-on connaître pour élaborer une méthode de séparation?

4. — Un liquide donné est-il mélange ou corps pur?

5. — Quel est le rôle du masque à gaz?

6. — Citez des méthodes d'analyse immédiate permettant de séparer les constituants d'un mélange gazeux.

7. — Quelles quantités de soufre et de fer y a-t-il dans 200 kg de pyrite FeS_2?

8. — Quelle quantité d'acide sulfurique (H_2SO_4) pourra-t-on préparer avec 100 kg de soufre?

9. — Calculer la composition centésimale (%) de la soude caustique NaOH.

10. — Quel poids de pyrite à 80% de FeS_2 faut-il prendre pour obtenir 100 kg de Fe_2O_3? Equation de réaction $2FeS_2 + 5\frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2$.

11. — Y a-t-il plus de fer dans 100 kg de Fe_2O_3 ou dans 100 kg de Fe_3O_4?

12. — Combien de molécules-grammes et de vraies molécules y a-t-il dans 168 kg de CaO?

13. — Quelle différence y a-t-il entre 6O, $3O_2$ et $2O_3$?

Réponses.

1. — Le mélange est traité par l'eau (iode insoluble). On filtre, l'iode reste sur le filtre. Par évaporation du filtrat on obtient le sel.

2. — La graisse traitée par le benzène se dissout (le tissu n'est pas soluble dans le benzène).

3. — Les propriétés physiques de chaque constituant. Il faut consulter les tables de constantes.

4. — Si, en soumettant le liquide aux divers procédés d'analyse immédiate, à la distillation, par exemple, toutes les fractions obtenues sont identiques, le liquide est un corps pur.

5. — Le charbon de bois qui se trouve dans le filtre du masque adsorbe les gaz toxiques.

6. — Voir réponse précédente. On peut aussi liquéfier le mélange et opérer comme si on avait affaire à un mélange liquide (distillation de l'air liquide).

7. — 1 atome de fer → 56
2 » de soufre → 64
M. du FeS_2 = 120

120 kg de FeS_2 renferment 56 kg de Fe
200 kg » » » x kg » »

$$\frac{120}{200} = \frac{56}{x}$$

x = 93,3 kg de fer

Un même raisonnement donne 106,7 kg de soufre

8. — M.M. de H_2SO_4 = 98 $\quad \frac{32}{100} = \frac{98}{x}$ $\quad$ x = 306,2 kg de H_2SO_4

9. — M.M. de NaOH = 23+16+1 = 40

Dans 40 de NaOH il y a 23 de Na
Dans 100 de NaOH il y a x de Na — x = 57,5% de Na

Dans 40 de NaOH il y a 16 d'oxygène
Dans 100 de NaOH il y a y d'oxygène — y = 40,0% de O

Par un raisonnement identique — z = 2,5% de H

vérification 100,0%

10. — $2\,FeS_2 + 5\frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$

$\frac{2 \cdot 120}{x} = \frac{160}{100}$

Poids de FeS_2

x = 150 kg

Poids de pyrite à 80% de FeS_2

$\frac{150 \cdot 100}{80}$ = 187,5 kg

11. — Dans Fe_3O_4, car dans 100 kg de Fe_2O_3 il y a 70 kg de fer et dans 100 kg de Fe_3O_4 il y a 72,4 kg de fer.

12. — Dans 168.000 g de CaO, dont la molécule-gramme est de 56 g,
il y a $\frac{168.00}{56}$ = 3000 Mol et $3000 \cdot 6 \cdot 10^{23}$ vraies molécules.

13. — 6 O veut dire 6 atomes d'oxygène (O)
3 O_2 » » 3 molécules d'oxygène (O_2)
2 O_3 » » 2 » d'ozone (O_3).

2.7. Liaisons entre atomes (valences).

2.7.1. Généralités.

L'atome n'est stable au point de vue chimique que si sa couche externe contient 8 électrons (2 pour la première couche). Cette structure de l'octet n'est réalisée que pour les gaz rares. Tous les autres éléments manifestent une affinité chimique qui se traduit par la tendance qu'ils ont de se combiner à d'autres atomes pour former des molécules ou des systèmes cristallins.

Le mécanisme par lequel les atomes se lient n'a pu être élucidé que par la connaissance de la structure électronique. Il repose en effet sur les électrons périphériques des atomes; nous ne tiendrons donc compte que de ceux-ci dans la suite de cet exposé, les couches plus profondes n'intervenant pas.

> La règle de l'octet exige la présence de 8 électrons (respectivement 2 pour l'hydrogène et l'hélium) répartis en 4 paires (resp. 1) à la périphérie des atomes constituant des molécules stables.

L'obtention de l'octet est réalisée grâce à l'utilisation des électrons célibataires. C'est pourquoi certains éléments utilisent leur structure activée pour leurs liaisons (cf. 1.2.4). Deux électrons célibataires de deux atomes différents s'unissent pour former un doublet de liaison. Dans certains cas, toutefois (comme celui de l'aluminium), l'octet n'est pas réalisé, mais alors l'atome cherche à apparier tous ses électrons célibataires. Les composés qui en résultent présenteront des propriétés particulières, car ils contiennent une lacune électronique (ex.: dans $AlCl_3$, l'atome d'aluminium n'est entouré que de 6 électrons au lieu des 8 prévus par la règle de l'octet).

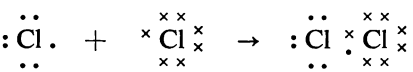
Il existe plusieurs types de liaisons entre atomes. L'utilisation de l'un ou l'autre type dépend en partie du nombre d'électrons externes, mais surtout de l'électronégativité de chaque élément lié. Il en résulte des **liaisons atomiques,** telles la **covalence normale** et la **covalence de coordination** et des **liaisons ioniques,** telle l'**électrovalence.** Dans les métaux

et les alliages, on rencontre des **liaisons métalliques,** d'une espèce particulière (v. 2.8.1).

2.7.2. La covalence normale.

C'est le mode de liaison utilisé par des éléments dont la différence d'électronégativité est faible (inférieure à 1,7). Ils mettent en commun leurs électrons célibataires pour former des doublets de liaison, c'est-à-dire qu'il y a recouvrement de deux orbitales contenant chacune un électron célibataire. La paire ainsi formée appartient simultanément aux deux atomes, mais elle subit l'influence de l'atome le plus électronégatif vers lequel elle se déplace, engendrant ainsi une **polarité** de la liaison. La probabilité de rencontrer la paire formant le doublet de liaison est alors plus grande au voisinage de l'atome le plus électronégatif, qui voit ainsi sa densité électronique augmenter et prend une charge partielle négative (δ^-), tandis que l'autre atome, moins électronégatif, prend une charge partielle positive (δ^+), sa densité électronique ayant diminué. La **polarité** de la liaison augmente avec la différence d'électronégativité, elle est nulle pour toute liaison placée entre deux atomes de même électronégativité.

Prenons l'atome de chlore, par exemple. Il possède 7 électrons externes, répartis en 3 paires et 1 célibataire. Il peut donc former un doublet de liaison, ce qui lui donne une **valeur de valence** de 1 (soit 1 électron mis en jeu dans une liaison). Il peut se lier à lui-même, en formant la molécule de chlore Cl_2

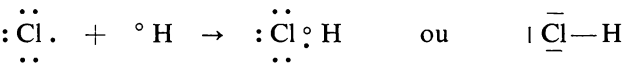


On schématise souvent les doublets électroniques par des traits, ce qui donne



La polarité de la liaison est nulle.

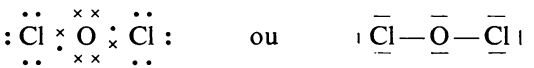
Mais le chlore peut se lier à d'autres éléments; prenons, par exemple, les molécules formées avec l'hydrogène d'une part, et l'oxygène d'autre part. L'hydrogène (°H) peut, avec son unique électron externe, former un doublet de liaison (valeur de valence = 1), ce qui conduit à la molécule HCl



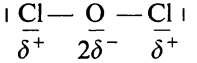
La différence d'électronégativité entre les 2 atomes est de 0,9, la liaison est polaire et le chlore prend une charge partielle négative, vis-à-vis de l'hydrogène, élément moins électronégatif que lui



L'oxygène () possède deux électrons célibataires et peut former deux doublets de liaison (valeur de valence: 2), ce qui conduit à la molécule Cl_2O

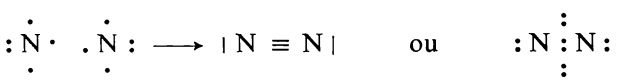


Chaque liaison est polaire, mais cette fois, le chlore prend une polarité positive, car il est moins électronégatif que l'oxygène (différence: 0,5)



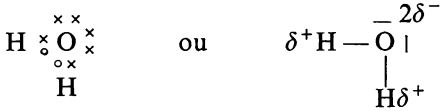
Le mécanisme est le même pour les quelques exemples suivants:

Molécule d'azote (N_2), où l'on a une triple covalence

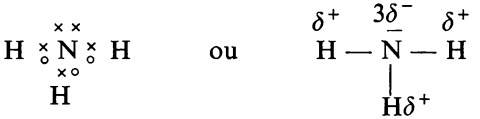


pas de polarité

Molécule d'eau (H_2O)

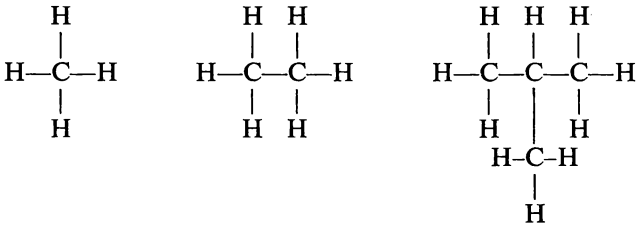


Molécule d'ammoniac (NH_3)



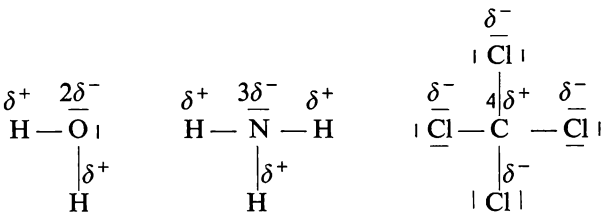
Remarques. — En règle générale, dans un corps composé (à plus de 2 éléments), deux atomes du même élément ne se lient pas entre eux. Il y a toutefois quelques exceptions, dont la principale est celle du carbone. Cet élément peut, par ses 4 électrons externes (· $\dot{C}$ ·) se lier facilement à lui-même par covalence normale pour former des chaînes. Le nombre des molécules qui en résultent est considérable et l'étude de ces composés fait l'objet de la chimie organique (v. chapitre 12.2).

A titre d'exemple, nous donnons quelques formules développées de molécules organiques de la famille des hydrocarbures:



— Lorsqu'une molécule contient des liaisons polaires, elle peut, ou non, être polaire selon qu'elle est, ou non, symétrique.

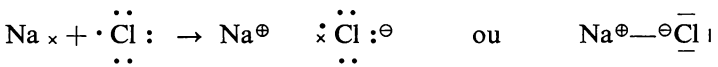
C'est ainsi que H_2O et NH_3 sont des molécules polaires, alors que la molécule CCl_4 ne l'est pas.



— Lors de la formation de liaisons covalentes, les deux atomes liés obtiennent la structure électronique externe du gaz rare qui les suit dans le système périodique.

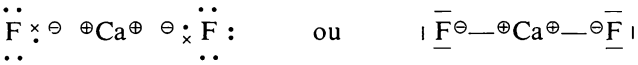
2.7.3. L'électrovalence.

Nous venons de le voir, la polarité croît avec la différence d'électronégativité. Lorsque celle-ci devient supérieure à 1,7, on peut considérer que le doublet de liaison appartient exclusivement à l'atome le plus électronégatif et qu'il y a **transfert d'un électron célibataire d'un atome à l'autre.** Il en résulte l'apparition de charges électriques entières sur chaque atome, c'est-à-dire la formation d'**ions** (atomes chargés). Ce mécanisme se justifie bien si l'on examine la structure des atomes liés par électrovalence. Prenons le cas du chlorure de sodium (NaCl). L'atome de sodium (Na) cède son électron externe à l'atome de chlore (: $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$.). Il se forme les ions $Na^{\oplus}$ et $Cl^{\ominus}$ qui s'attirent mutuellement



Les valences respectives du sodium et du chlore sont de 1 (chacun des atomes mettant en jeu un électron).

De même, le fluorure de calcium est lié par électrovalence (différence d'électronégativité: 3,0), grâce à la formation d'un ion Ca^{++}, atome de calcium (Ca) ayant perdu ses deux électrons externes captés par deux atomes de fluor (: $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}$ ·) devenant deux ions F^{-}.



La valence du fluor est de 1 et celle du calcium de 2.

Remarques. — La règle de l'octet est respectée, mais dans le cas de liaisons par électrovalence, l'atome le moins électronégatif prend la structure du gaz rare qui le précède dans le système périodique, alors que l'atome le plus électronégatif prend celle de celui qui le suit.

— La formation d'ions ne peut avoir lieu que si un atome accepteur d'électrons est mis en présence d'un atome donneur d'électrons.

— Un ion positif est appelé **cation,** alors qu'un **anion** est un ion négatif.

— Il n'y a pas de frontière nette entre la covalence normale et l'électrovalence. En fait, il y a passage progressif d'une liaison covalente pure (ex.: dans Cl_2, H_2 ou N_2, où il n'y a pas de différence d'électronégativité) à une liaison où le caractère ionique prend de plus en plus d'importance, avec l'accroissement de la différence d'électronégativité.

— Dans une liaison électrovalente, il n'y a pas recouvrement des orbitales contenant les électrons célibataires.

— Lorsque l'on met en solution aqueuse des composés contenant des liaisons ioniques, il se produit une interaction entre les ions du composé et les molécules polaires du solvant (solvatation ou dans le cas de l'eau, hydratation). Il en résulte une diminution des forces d'attraction entre ions. Ceux-ci deviennent indépendants et se dispersent parmi les molécules d'eau, dont ils s'entourent. Ce phénomène observé par Arrhénius porte le nom de **dissociation électrolytique,** il se traduit par une dissolution du composé (v. chapitre 4.9).

2.7.4. La covalence de coordination.

La structure de certains composés stables, tels que les acides oxygénés et les sels qui en dérivent, ou de certains composés dénommés complexes

(v. chapitre 6) ne s'explique qu'en faisant intervenir la troisième sorte de liaison: la **valence de coordination.** Pour qu'une telle liaison puisse s'établir, il faut:

a) que l'atome **donneur** possède un ou plusieurs doublets non engagés dans une liaison (= doublets libres). C'est le cas de l'azote dans NH_3 et de l'oxygène de l'eau et les composés organiques.

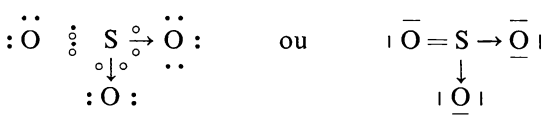
b) qu'il se trouve en présence d'un atome **receveur,** généralement l'oxygène, plus rarement le soufre, disposant d'une orbitale vacante. Pour ce faire, l'oxygène, dont la structure normale est $|\underline{\underline{O}}\cdot$, doit apparier ses deux électrons célibataires et obtenir la structure à trois paires et une orbitale vide $|\underline{O}$

c) que l'atome receveur soit plus électronégatif que le donneur.

Comme dans la covalence normale, le doublet de liaison appartient aux deux atomes, mais il s'agit là d'une mise en commun de la part d'un seul des deux atomes liés. La structure obtenue pour les deux atomes est celle du gaz rare suivant.

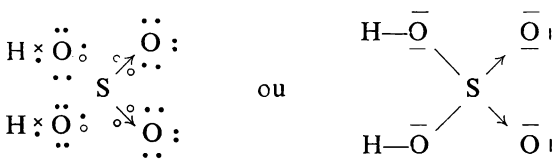
Voici quelques exemples de covalence de coordination:

a) la molécule de trioxyde de soufre (SO_3) ou anhydride sulfurique

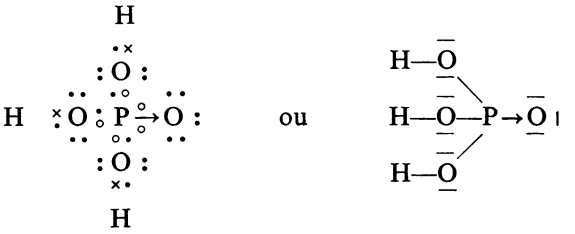


La valeur de valence du soufre est ici de 6, car tous les électrons externes sont utilisés; elle est de 2 pour tous les atomes d'oxygène.

b) la molécule d'acide sulfurique (H_2SO_4)



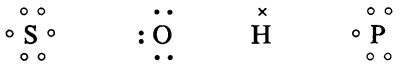
c) la molécule d'acide phosphorique (H_3PO_4)



La valeur de valence du phosphore est de 5 (= 5 électrons externes utilisés).

Dans les diverses formules, chaque atome doit toujours:

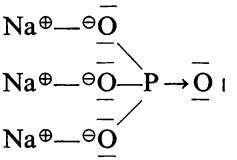
1) conserver ses propres électrons



2) être entouré finalement par 8 électrons (seulement 2 pour l'hydrogène).

La valence de coordination est un mode de liaison qui n'est utilisé par l'atome donneur qu'après obtention de l'octet par covalence normale. C'est une liaison complémentaire qui n'existe jamais seule dans une molécule. Dans une molécule, on peut donc trouver les trois types de liaison juxtaposés.

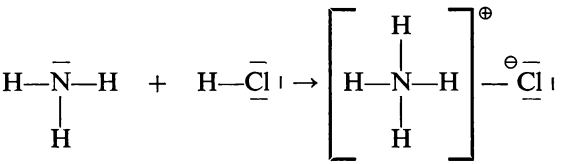
Exemple: la molécule de phosphate de sodium (Na_3PO_4)



Résumé des symboles utilisés dans les molécules développées.

——	covalence normale	liaisons atomiques
⟶	covalence de coordination	liaisons atomiques
$^{\oplus}$——$^{\ominus}$	électrovalence	liaison ionique

Avant de terminer l'exposé des types de liaison, nous voudrions signaler encore le cas particulier de l'ion ammonium (NH_4^+) qui se forme par réaction entre la molécule d'ammoniac (NH_3) dont nous avons donné la structure plus haut et la molécule d'acide chlorhydrique (HCl). Il s'agit là de la fixation du proton, cédé par la molécule HCl, sur la paire libre de l'ammoniac; cette liaison n'est pas une covalence de coordination.



Il est intéressant de remarquer que dans cet ion ammonium, la charge positive (résultant d'un **transfert de proton**) n'appartient pas à un atome en particulier, mais résulte seulement de l'excès des charges positives sur les charges négatives.

NH_4^+ et Cl^- sont liés par électrovalence. NH_4^+ est un ion complexe (ion formé de plusieurs atomes), il se comporte comme le cation d'un métal alcalin. Nous donnons plus de détails sur ce transfert de proton au chapitre 5.

2.7.5. La valence et le nombre d'oxydation N.O.

Dans les molécules, chaque atome peut être caractérisé par deux valeurs:

1) sa **valence,** qui indique le nombre d'électrons qu'il met en jeu pour se lier à d'autres atomes, quel que soit le type de liaison utilisé;

2) son **nombre d'oxydation** (N.O.), qui tient compte de la polarité de l'atome et indique le nombre d'électrons qui se rapprochent ou s'éloignent de lui, engendrant ainsi une polarité négative ou positive. Il exprime l'état d'oxydation de l'atome, c'est-à-dire le nombre de charges gagnées ou perdues.

Souvent, la valence et le N.O. ont des valeurs numériques égales; ce n'est toutefois pas toujours le cas.

Examinons quelques molécules et considérons les valeurs prises par chaque atome pour sa valence et son N.O.

a) dans la molécule d'eau (H_2O), l'hydrogène utilise son unique électron célibataire et l'oxygène les deux siens. Les valences de ces deux éléments sont respectivement de 1 et de 2. D'après les électronégativités (voir paragraphe 2.7.2), on sait que les électrons ont tendance à se rapprocher de l'atome d'oxygène, dont le N.O. vaut 2—, car il prend une charge partielle négative, tandis que l'hydrogène dont chaque atome prend une charge partielle positive a un N.O. de 1+ ;

b) dans le trioxyde de soufre (SO_3), le soufre qui est moins électronégatif que l'oxygène prend une valence de 6 et un N.O. de 6+, tandis que la valence et le N.O. de chaque atome d'oxygène sont respectivement de 2 et 2− ;

c) dans la molécule des éléments gazeux, Cl_2, H_2, N_2, O_2, si les valences des différents atomes sont respectivement de 1, 1, 3 et 2, tous les N.O., par contre, sont de O, car il n'y a pas de polarité, donc aucun électron n'est attiré davantage par l'un ou l'autre des deux atomes;

d) cette absence de polarité se retrouve pour la liaison entre les deux atomes d'oxygène dans la molécule d'eau oxygénée (H_2O_2 ou H−O−O−H). Il en résulte pour chaque atome d'oxygène une valence de 2 et un N.O. de 1− ;

e) dans les molécules d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de phosphate de sodium (Na_3PO_4), on obtient les valeurs suivantes pour la valence et le N.O. de **chaque** atome:

		valence	**N.O.**
H_2SO_4	hydrogène	1	1+
	soufre	6	6+
	oxygène	2	2−
Na_3PO_4	sodium	1	1+
	phosphore	5	5+
	oxygène	2	2−

f) les atomes libres ont toujours un N.O. de zéro.

Dans tous les exemples ci-dessus, il faut remarquer que la somme de tous les N.O. des atomes composant une **molécule** est toujours nulle. Cette propriété permet de retrouver le nombre d'électrons utilisés par un atome lorsque celui-ci peut prendre plusieurs valences.

Exemple: Dans HNO_2, l'azote utilise trois électrons, car la molécule est composée de 1 atome d'hydrogène (N.O. = 1+), de deux atomes d'oxygène (N.O. = 2−, d'où 2. (2−) = 4−) et d'un atome d'azote (N.O. = x)

$$(1+) + (4-) + x = 0 \qquad \text{d'où } x = 3+ .$$

Dans HNO_3, le N.O. de l'azote vaut 5+, donc il utilise ses 5 électrons externes.

La connaissance de la valence nous sera extrêmement utile pour attribuer un nom aux composés.

Tableau des principales valences

	Symbole	Principales valences		Symbole	Principales valences
Aluminium	Al	3	Iode	I	1–3–5–7
Antimoine	Sb	3–5	Krypton	Kr	0
Argent	Ag	1	Lithium	Li	1
Argon	Ar	0	Magnésium	Mg	2
Arsenic	As	3–5	Manganèse	Mn	2–4–7
Azote	N	3–5	Mercure	Hg	1–2
Baryum	Ba	2	Néon	Ne	0
Bismuth	Bi	3	Nickel	Ni	2
Bore	B	3	Or	Au	1–3
Brome	Br	1–3–5–7	Oxygène	O	2
Cadmium	Cd	2	Phosphore	P	3–5
Calcium	Ca	2	Platine	Pt	2–4
Carbone	C	4	Plomb	Pb	2–4
Chlore	Cl	1–3–5–7	Potassium	K	1
Chrome	Cr	3–6	Radium	Ra	2
Cobalt	Co	2	Sélénium	Se	2–4–6
Cuivre	Cu	1–2	Silicium	Si	4
Etain	Sn	2–4	Sodium	Na	1
Fer	Fe	2–3	Soufre	S	2–4–6
Fluor	F	1	Strontium	Sr	2
Hélium	He	0	Tungstène	W	6
Hydrogène	H	1	Zinc	Zn	2

Les valences multiples des non-métaux sont dues, surtout dans les ions polyatomiques, au fait que ce sont les covalences normales et les valences de coordination qui interviennent.

2.7.6. Exercices et problèmes.

1. — Quelles différences essentielles y a-t-il entre Cl^-, Cl et Cl_2?

2. — Trouvez les formules des composés suivants en faisant intervenir les valences données dans le tableau ci-dessus: **a)** Zinc et chlore, **b)** Aluminium et brome, **c)** Calcium et soufre, **d)** Aluminium et oxygène.

3. — Développez les formules suivantes en faisant intervenir pour les métaux, l'électrovalence et pour les groupements provenant de l'acide, les covalences et les coordinations comme elles sont données à la p. 59-60 : **a)** $CuSO_4$, **b)** $Ni(NO_3)_2$, **c)** $CuCO_3$, **d)** $AlPO_4$, **d)** $Cu(OH)_2$.

4. — Donnez la valence et le N.O. de chacun des éléments constituant les molécules développées aux exercices 2 et 3.

5. — Donnez la valence et le N.O. des éléments contenus dans les molécules développées suivantes:

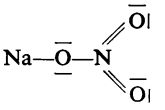
a) $Na^{\oplus} - {}^{\ominus}O - O^{\ominus} - {}^{\oplus}Na$

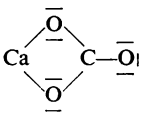
b) $|N \equiv N|$

6. — Donnez toutes les valences et tous les N.O. possibles pour les éléments suivants:

a) Brome
b) Aluminium
c) Soufre
d) Azote
e) Fluor
f) Calcium

7. — Quelles erreurs remarquez-vous dans les formules suivantes:

a) 

b) 

Réponses.

1. — Cl^- est un ion négatif (anion), monovalent, il est chimiquement inactif (couche périphérique complète). Cl est un atome de chlore très actif car sa couche périphérique n'a que 7 électrons, il est électronégatif. Il aura tendance à se combiner avec les éléments électropositifs auxquels il captera un électron (NaCl). Cl_2 est une molécule de chlore.

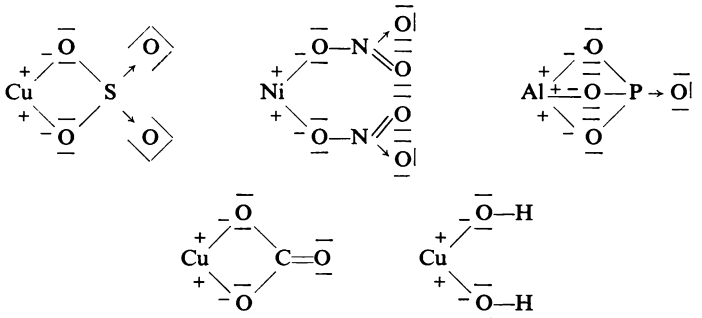
2. — **a)** Zn^{++} et $Cl^{-}Cl^{-}$ soit $ZnCl_2$

b) Al^{+++} Br^{-} Br^{-} Br^{-} soit $AlBr_3$

c) $Ca^{++}S^{--}$ soit CaS,

d) Al^{+++} O^{--} O^{--} Al^{+++} O^{--} soit Al_2O_3

3. —



Les électrovalences sont indiquées par $\overset{+}{-}$
Les covalences sont indiquées par —.
Les coordinations sont indiquées par →.

4. —

		Valences	N.O.
a) $ZnCl_2$	Zn	2	2+
	Cl	1	1−
b) $AlBr_3$	Al	3	3+
	Br	1	1−
c) CaS	Ca	2	2+
	S	2	2−
d) Al_2O_3	Al	3	3+
	O	2	2−
e) $CuSO_4$	Cu	2	2+
	S	6	6+
	O	2	2−
f) $Ni(NO_3)_2$	Ni	2	2+
	N	5	5+
	O	2	2−
g) $CuCO_3$	Cu	2	2+
	C	4	4+
	O	2	2−
h) $AlPO_4$	Al	3	3+
	P	5	5+
	O	2	2−

i)	$Cu(OH)_2$	Cu	2	2+
		O	2	2−
		H	1	1+

5. —

			Valences	N.O.
a)	Na_2O_2	Na	1	1+
		O	2	1−
b)	N_2	N	3	0

6. — a) Le **brome** ($|\overline{Br}\cdot$) peut prendre les valences de 1, 3, 5 et 7 et les N.O. de **0** (s'il se lie à lui-même par exemple), **1**− (lié par son électron célibataire à 1 atome moins électronégatif; ex.: NaBr), **1**+ (si l'atome auquel il se lie par son électron célibataire est plus électronégatif; ex.: ClBr), **3**+ (s'il utilise son électron célibataire et une paire), **5**+ et **7**+ (par utilisation des autres paires).

b) Aluminium ($\dot{A}l\cdot$) : Valence = 3
N.O. = 0 ou 3+

c) Soufre ($|\overline{\dot{S}}\cdot$) : Valence = 2, 4, 6
N.O. = 2−, 0, 2+, 4+, 6+

d) Azote ($|\dot{N}\cdot$) : Valence = 3, 5
N.O. = 0, 3−, 3+, 5+

e) Fluor ($|\overline{F}|$) : Valence = 1
N.O. = 0, 1−

f) Calcium ($\cdot Ca\cdot$) : Valence = 2
N.O. = 0, 2+

7. — a) Il y a 10 électrons autour de N (au lieu de 8);

b) Il y a seulement 6 électrons autour de C (au lieu de 8); d'autre part, le dernier atome d'oxygène a en propre 7 électrons au lieu de 6 et l'atome de carbone n'en a que 3 au lieu de 4.

2.8. Etats physiques de la matière.

On distingue, en première approximation, 3 états fondamentaux: **Etat solide, Etat liquide, Etat gazeux.**

De plus, nous étudierons les **solutions** aqueuses dont l'importance est très grande (eaux naturelles, liquides biologiques, médicaments en solution, etc.).

Les propriétés de ces trois états dépendent entre autres des propriétés des particules constituantes, de la cohésion et des forces de liaison dont elles sont l'objet.

Les **particules** constituant la matière, atomes, ions et molécules, se comportent différemment selon qu'elles constituent un solide, un liquide ou un gaz.

2.8.1. Etat solide.

Malgré des recherches approfondies, cet état est encore mal connu. Il est l'objet d'un nombre élevé de phénomènes. La cohésion, très élevée par rapport aux autres états, lui donne une forme et lui confère des propriétés mécaniques telles que la dureté,

la friabilité, la ductilité, la résistance aux forces extérieures (traction, compression). La température de fusion en dépend aussi.

On distingue:

Les forces de Van der Waals qui sont prédominantes dans les solides constitués de molécules, en particulier dans les substances organiques, et sont relativement faibles, ce qui fait que ces solides ont un point de fusion peu élevé. Ces composés ne sont évidemment pas conducteurs de l'électricité, car les électrons sont fortement liés aux molécules.

Les liaisons de covalence qui lient tous les atomes d'un solide tel que le diamant. Ces liaisons sont très fortes, ce qui fait que le point de fusion de ces composés est très élevé. Ces solides ne conduisent pas l'électricité.

Les forces ioniques sont celles qui interviennent dans les cristaux ioniques (Na^+Cl^-, $Ag^+NO_3^-$ ...) où les ions + et − sont disposés alternativement sur une maille géométrique. Les attractions électrostatiques très fortes en font des solides rigides et de température de fusion élevée. La stabilité est essentiellement due à l'énergie de réseau.

$$Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \rightarrow \underset{\text{cristaux}}{NaCl} + 183 \text{ Kcal}$$

(g) indique que l'ion est pris à l'état de gaz.

Pour la mise en solution d'un sel dans l'eau, tel que NaCl, il faut une énergie au moins égale à 183 Kcal par molécule de NaCl. En fait, cette énergie est apportée par l'hydratation des ions qui dégage de la chaleur (réaction exothermique).

$$Na^+_{(g)} + n\ H_2O \rightarrow Na(H_2O)^+_n + 97 \text{ Kcal}$$

$$Cl^-_{(g)} + m\ H_2O \rightarrow Cl(H_2O)^-_m + 91{,}8 \text{ Kcal}$$

La solubilisation a lieu même si le bilan énergétique est quelque peu négatif, la solution apportant le complément se refroidit. Dans le cas contraire, elle s'échauffe.

Les liaisons métalliques se rencontrent dans les métaux et alliages, elles sont d'une espèce particulière. On est en présence d'un agglomérat d'atomes neutres dont la couche de valence n'est pas saturée, ce qui confère aux électrons périphériques une liberté telle qu'il leur est possible de se déplacer d'un atome à l'autre à l'intérieur du solide. Ces métaux et alliages sont donc de bons conducteurs de l'électricité.

Les défauts de cristallisation, la présence d'impuretés confèrent aux solides des propriétés qui sont à l'origine de phénomènes d'un très grand intérêt telles que la corrosion, la catalyse, l'adsorption, la semi-conductibilité, etc...

2.8.2. Etats liquide et gazeux.

Dans un gaz, où elles existent essentiellement sous forme moléculaire (H_2, N_2, Cl_2, CO_2, SO_2) et dans certains cas rares sous forme d'atome (Ne, He, ...), ces particules sont, dans les conditions normales, fort éloignées les unes des autres et par conséquent, gardent une grande indépendance. L'interaction est très faible, elles sont animées d'une grande vitesse (v. 4.4.1), les déplacements sont relativement importants et il se produit des chocs entre elles qui peuvent être à l'origine des réactions chimiques et qui provoquent une pression sur les parois des récipients qui les renferment.

Quant à **l'état liquide,** il se rapproche des solides en ce sens que les particules sont encore très rapprochées et qu'il est difficile d'en modifier le volume par la pression. Par contre, les particules peuvent « glisser » les unes sur les autres de telle sorte qu'elles prennent la forme du récipient qui les renferme.

Comme dans les solides, ces particules sont constituées d'atomes en vibrations de très faible amplitude. De plus, ces molécules tournent sur elles-mêmes (rotation). Tous ces phénomènes sont utilisés lors de la recherche des structures de la matière.

Les propriétés chimiques des liquides dépendent des particules constituantes; ainsi l'eau peut être base ou acide, elle peut se fixer sur les particules qu'on y introduit. A l'état pur, elle ne conduit pas l'électricité, car elle est très peu dissociée, et ne renferme donc qu'un très petit nombre d'ions.

Sa constante diélectrique ε est très élevée, aussi est-elle un bon solvant des sels, bases, acides qui sont partiellement ou totalement dissociés et hydratés lors de leur mise en solution. Par contre les molécules organiques sont souvent peu solubles dans l'eau et davantage dans les solvants organiques, tels que l'alcool éthylique, l'acétone, le benzène, le tétrachlorure. On utilise ces propriétés dans les méthodes de séparation telles que l'extraction.

2.9. Nomenclature.

2.9.1. Métaux et non-métaux.

Nous avons vu que l'on classe les éléments en métaux, non-métaux et métalloïdes.

Les **métaux** sont dits **électropositifs** et donnent des **cations.** Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, possèdent des **propriétés mécaniques** (malléabilité, ductilité, résistance au choc ou à la traction, etc.). Ils présentent un **éclat métallique.** Ils sont tous solides sauf le mercure.

Les **non-métaux** sont en général **électronégatifs** et donnent des **anions.** Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité, ils ne présentent en général ni propriétés mécaniques remarquables ni éclat métallique. Beaucoup moins nombreux que les métaux, on les groupe en 4 familles principales (colonnes IV A, V A, VI A et VII A du tableau périodique).

Groupe du carbone	Groupe de l'azote	Groupe du soufre	Les Halogènes
Carbone C	Azote N	Oxygène O	Fluor F
Silicium Si	Phosphore P	Soufre S	Chlore Cl
	Arsenic As	Sélénium Se	Brome Br
	Antimoine Sb	Tellure Te	Iode I

et enfin un élément isolé le Bore B (col. III A).

Quant aux métalloïdes, ils présentent à la fois des caractéristiques métalliques et non-métalliques (v. 1.2.6).

Comme nous l'avons déjà souligné, la notion de métal et de non-métal est conventionnelle et il n'existe pas de limites définies entre ces deux groupes. L'arsenic est un non-métal, pourtant il se comporte envers le chlore comme un métal ($AsCl_3$); néanmoins cette classification est nécessaire, ne serait-ce que pour jeter les bases de la nomenclature chimique.

Précisons que les diverses réactions qui nous serviront à définir telle ou telle catégorie de composés, sont des réactions théoriques et qu'elles ne sont pas toutes réalisables dans la pratique.

2.9.2. Oxydes.

La combinaison d'un métal ou d'un non-métal avec l'oxygène donne un OXYDE.

Les oxydes de non-métaux qui donnent naissance à un acide sont aussi appelés **anhydrides.**

On dénomme ces composés en faisant suivre le mot oxyde par le nom du métal ou du non-métal contenu dans la molécule. Toutefois, la méthode utilisée pour indiquer l'état d'oxydation du métal ou du non-métal diffère pour chacune de ces catégories.

Pour les **métaux,** l'état d'oxydation est mentionné en faisant suivre le nom du composé d'un chiffre romain, placé entre parenthèses, et égal au nombre d'électrons mis en jeu par l'élément dans le composé considéré.

Pour les **non-métaux,** on indique par un préfixe le nombre d'atomes d'oxygène contenus dans la molécule.

Exemples.

métal + oxygène = oxyde de métal

$$4\,Na + O_2 = 2\,\boxed{Na_2O}$$

oxyde de sodium

$$4\,Al + 3\,O_2 = 2\,\boxed{Al_2O_3}$$
oxyde d'aluminium

$$4\,Cu + O_2 = 2\,\boxed{Cu_2O}$$
oxyde de cuivre (I)

$$2\,Cu + O_2 = 2\,\boxed{CuO}$$
oxyde de cuivre (II)

Remarque. — On peut aussi distinguer entre les deux valences possibles d'un métal de transition, en ajoutant les suffixes **-eux** pour l'état d'oxydation le plus bas et **-ique** pour le plus haut.

Cu_2O oxyde cuivreux
CuO oxyde cuivrique

non-métal + oxygène = oxyde de non-métal

$$S + O_2 = SO_2$$
dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux

$$2\,S + 3\,O_2 = 2\,\boxed{SO_3}$$
trioxyde de soufre ou anhydride sulfurique

$$4\,P + 3\,O_2 = 2\,\boxed{P_2O_3}$$
trioxyde de phosphore ou anhydride phosphoreux

$$2\,Cl_2 + 7\,O_2 = 2\,\boxed{Cl_2O_7}$$
= heptoxyde de chlore ou anhydride perchlorique

$$2\,C + O_2 = 2\,\boxed{CO}$$
monoxyde de carbone

$$C + O_2 = CO_2$$
dioxyde de carbone ou anhydride carbonique

2.9.3. Acides.

A cette catégorie appartiennent tous les composés comprenant dans leur molécule, outre un non-métal, un ou plusieurs atomes d'hydrogène

mobile. Ils peuvent, ou non, contenir de l'oxygène, ce qui permet de les subdiviser en deux groupes:

a) les **oxacides,** qui contiennent de l'oxygène;

b) les **hydracides,** qui n'en contiennent pas.

Tous ont en commun la propriété de libérer des protons (v. chapitre 5), c'est-à-dire des ions H^+, positifs et monovalents.

a) Oxacides.

On peut les considérer comme résultant de la réaction générale d'addition

oxyde de non-métal + eau = oxacide

Pour les oxacides de non-métaux ayant deux états d'oxydation possibles, on les distingue par les suffixes **-eux** et **-ique** (v. remarque plus haut). S'il y a plus de deux oxacides du même non-métal, on a recours aux préfixes **hypo-** et **per-.**

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$
acide sulfureux

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
acide sulfurique

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,\boxed{HNO_3}$$
acide nitrique

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$
acide carbonique

$$Cl_2O + H_2O = 2\,\boxed{HClO}$$
acide hypochloreux

$$Cl_2O_3 + H_2O = 2\,\boxed{HClO_2}$$
acide chloreux

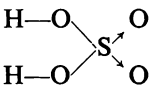
$$Cl_2O_5 + H_2O = 2\ \boxed{HClO_3}$$
acide chlorique

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2\ \boxed{HClO_4}$$
acide perchlorique

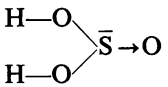
$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\ \boxed{H_3PO_4}$$
acide phosphorique

Formule développée des principaux acides [1])

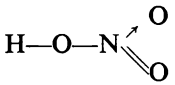
H_2SO_4 acide sulfurique



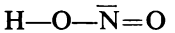
H_2SO_3 acide sulfureux



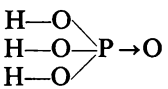
HNO_3 acide nitrique



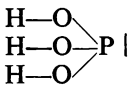
HNO_2 acide nitreux



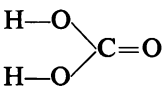
H_3PO_4 acide phosphorique



H_3PO_3 acide phosphoreux



H_2CO_3 acide carbonique



b) Hydracides.

On peut les considérer comme résultant de la réaction générale d'addition d'hydrogène sur quelques non métaux.

[1] Les électrons périphériques libres des atomes d'oxygène ne sont pas toujours indiqués.

non-métal + hydrogène = hydracide

Leur nom est caractérisé par le suffixe **-hydrique.**

$$Cl_2 + H_2 = 2\,\boxed{HCl}$$

acide chlorhydrique

$$Br_2 + H_2 = 2\,\boxed{HBr}$$

acide bromhydrique

$$S + H_2 = SH_2$$

acide sulfhydrique

Remarque. — Comme seuls les électrons célibataires du non-métal sont engagés dans les liaisons avec l'hydrogène, il n'y a pas besoin de distinguer entre différents états d'oxydation. Le non-métal est toujours à son état d'oxydation le plus bas.

2.9.4. Hydroxydes.

Ces composés forment le pendant des oxacides et résultent de la réaction générale d'addition

oxyde de métal + eau = hydroxyde

Les règles de nomenclature sont les mêmes que pour les oxydes de métaux.

$$Na_2O + H_2O = 2\,\boxed{NaOH}$$

hydroxyde de sodium

$$Al_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,\boxed{Al(OH)_3}$$

hydroxyde d'aluminium

$$CuO + H_2O = Cu(OH)_2$$

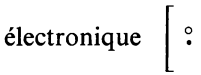
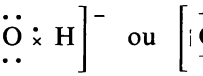
hydroxyde de cuivre (II)
(ou hydroxyde cuivrique)

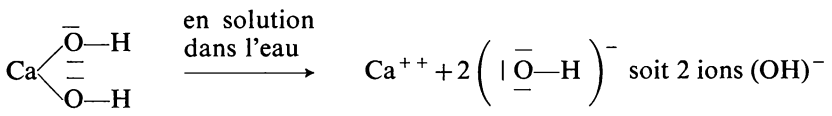
Les hydroxydes ont des propriétés communes. Elles sont dues à la présence d'un ou de plusieurs groupements OH^- auxquels on donne le nom d'**hydroxyles.**

Ces hydroxyles sont des ions monovalents négatifs mobiles, ils se détachent de la molécule en solution aqueuse et au cours des réactions chimiques.

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$

Les ions OH^- caractérisent les hydroxydes.

Leur structure électronique  ou  montre que l'électron o provient du métal (liaison électrovalente) qui s'est transformé en cation. En solution aqueuse, les hydroxydes libèrent l'ion hydroxyle, grâce à la dissociation électrolytique.



Il est facile de retrouver la formule d'un hydroxyde. La formule contient autant de $-OH$ que le métal a de valences.

Fer bivalent	Hydroxyde de fer (II)	$Fe(OH)_2$
Na monovalent	Hydroxyde de sodium	NaOH

2.9.5. Indicateurs.

On appelle indicateurs, des substances qui changent de couleur selon qu'elles sont en présence d'hydroxyde ou d'acide.

	Tournesol	Méthylorange	Phénolphtaléine
Acide ⟶	rouge	rouge	incolore
Hydroxyde ⟶	bleu	jaune	rouge

2.9.6. Sels.

Quand on fait réagir un acide sur un hydroxyde, on obtient un sel et de l'eau.

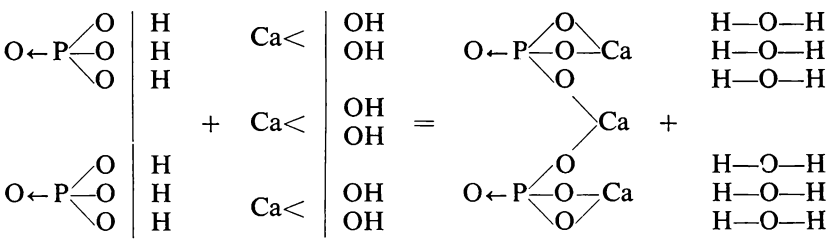
L'eau provient de la combinaison de l'**hydrogène** H^+ de l'acide avec l'**hydroxyle** OH^- de l'hydroxyde. L'ion OH^-, en captant le proton H^+, joue le rôle d'une base (v. 5.1.1).

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

H_2SO_3	+	2 NaOH	=	Na_2SO_3	$+2\,H_2O$
acide sulfureux		hydroxyde de sodium		sulfite de sodium	eau
H_2SO_4	+	2 NaOH	=	Na_2SO_4	$+2\,H_2O$
acide sulfurique				sulfate de sodium	
$2\,H_3PO_4$	+	$3\,Ca(OH)_2$	=	$Ca_3(PO_4)_2$	$+6\,H_2O$
acide phosphorique		hydroxyde de calcium		phosphate de calcium	
$2\,HNO_3$	+	$Cu(OH)_2$	=	$Cu(NO_3)_2$	$+2\,H_2O$
acide nitrique		hydroxyde de cuivre (II)		nitrate de cuivre (II) (ou nitrate cuivrique)	

Les oxacides en **eux** donnent des sels en **ite.** Les oxacides en **ique** donnent des sels en **ate.**

En développant les formules, on aura pour la 3e réaction:



Lorsque le sel possède encore des hydrogènes de l'acide, il porte le nom de **sel acide** ou hydrogénosel.

$$H_2CO_3 + NaOH = \underbrace{NaHCO_3}_{\text{carbonate acide de sodium ou bicarbonate de sodium ou hydrogénocarbonate de sodium}} + H_2O$$

$$H_3PO_4 + NaOH = \underbrace{NaH_2PO_4}_{\text{dihydrogénophosphate de sodium}} + H_2O$$

$$H_3PO_4 + 2\,NaOH = \underbrace{Na_2HPO_4}_{\text{monohydrogénophosphate de sodium}} + 2\,H_2O$$

Les hydracides donnent des sels en **ure**

$$HCl + NaOH = \underbrace{NaCl}_{\text{chlorure de sodium}} + H_2O$$

$$H_2S + 2\,KOH = \underbrace{K_2S}_{\text{sulfure de potassium}} + 2\,H_2O$$

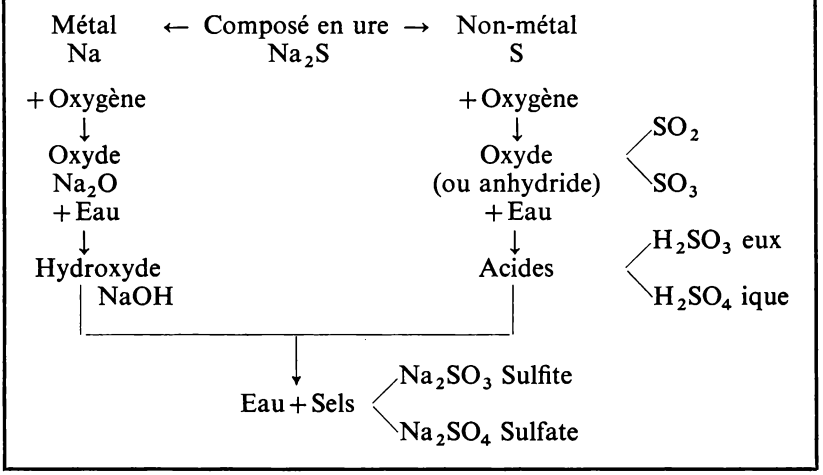
$$H_2S + KOH = \underbrace{KHS}_{\text{KHS est le sulfure acide de potassium}} + H_2O$$

D'une façon générale, on donnera la terminaison ure à toutes les combinaisons d'un métal et d'un ou de deux non-métaux.

AlN	nitrure d'aluminium
CSi	carbure de silicium

Remarque. — Dans la pratique, les anhydrides, les oxydes et les sels sont obtenus par d'autres réactions que celles données dans ce chapitre.

Tableau résumé



2.9.7. Exercices.

1. — Trouver la formule des composés suivants: oxyde de zinc, dioxyde de silicium, hydroxyde d'aluminium, hydroxyde de fer (III), oxyde d'or (I), pentoxyde d'arsenic, trioxyde d'arsenic, sulfate de potassium, nitrate de zinc, carbonate de cuivre (I), sulfate de fer (III), carbonate acide de lithium, sulfure acide de sodium, phosphates acides de potassium.

2. — Développer les formules précédemment établies.

3. — Comment peut-on reconnaître, la formule étant donnée, un sulfate, un carbonate, un nitrate, un phosphate, un composé en ure?

4. — Rechercher le nom des substances représentées par les formules suivantes: $KHSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, Na_3PO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$, Li_2O, AlN, NaI.

5. — Déterminer la valence du métal dans les six premiers composés du problème précédent.

6. — Soient les sels: $KClO_3$ chlorate de potassium, $Zn(NO_2)_2$ nitrite de zinc, KI iodure de potassium, $KMnO_4$ permanganate de potassium. De quels acides sont-ils formés? Donner le nom et la formule de chacun d'eux.

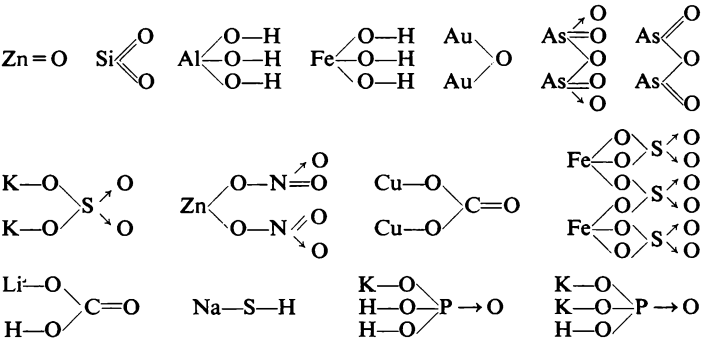
7. — Lorsqu'on calcine du carbonate de calcium, on obtient d'une part un gaz qui présente des propriétés acides en présence d'eau et d'autre part un corps solide dont la solution aqueuse est basique. Etablir les équations de ces diverses réactions.

8. — Pour analyser une solution aqueuse de NaOH, on neutralise cet hydroxyde par une solution d'acide sulfurique contenant 49 g d'acide. Quel poids de NaOH contenait la solution primitive?

Réponses.

1. — ZnO, SiO_2, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, Au_2O, As_2O_5, As_2O_3, K_2SO_4, $Zn(NO_3)_2$, Cu_2CO_3, $Fe_2(SO_4)_3$, $LiHCO_3$, $NaHS$, KH_2PO_4 et K_2HPO_4.

2. —



3. — Les sulfates sont caractérisés par le groupement bivalent SO_4^{--}, les nitrates par NO_3^-, les carbonates par CO_3^{--}, les phosphates par PO_4^{---}, les composés en ure n'ont pas d'oxygène.

4. — Sulfate acide de potassium, sulfate ferrique, phosphate de sodium, sulfate d'aluminium, hydroxyde de calcium, oxyde de lithium, nitrure d'aluminium, iodure de sodium.

5. — K monovalent (dans la formation du sel, le K a en effet remplacé un hydrogène monovalent de l'acide sulfurique), Fe trivalent, Na monovalent, Al trivalent, Ca bivalent, Li monovalent.

6. — $KClO_3$ vient de $HClO_3$ acide chlorique, $Zn(NO_2)_2$ de HNO_2 acide nitreux, KI de HI acide iodhydrique, $KMnO_4$ de $HMnO_4$ acide permanganique.

7. — $CaCO_3 = CaO + CO_2$ $\quad CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ $\quad CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

8. — L'équation de neutralisation s'écrit:

$$\begin{matrix} 2 \cdot 40 & & 98 & & \\ 2\,NaOH & + & H_2SO_4 & = & Na_2SO_4 + 2\,H_2O \\ x & & 49 & & \end{matrix}$$

$\boxed{x = 40 \text{ g de NaOH}}$

CHAPITRE 3

RÉACTIONS ET ÉQUATIONS CHIMIQUES

3.1. Réactions chimiques.

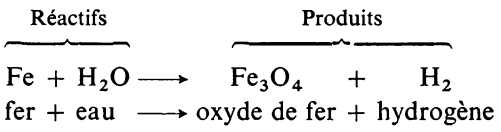
3.1.1. Généralités.

La vapeur d'eau a les mêmes propriétés chimiques que l'eau ou la glace, et il est toujours possible de passer d'un état à l'autre en jouant sur la température. Dans ce cas il n'y a pas transformation de la matière: nous sommes en présence d'un **phénomène physique.**

Par contre si nous faisons passer de la vapeur d'eau sur du fer porté au rouge, celui-ci se transforme en oxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène. On ne retrouve pas dans ces nouvelles substances les propriétés de l'eau. La matière a été décomposée, la molécule d'eau a été disloquée, seuls les atomes se retrouvent, mais différemment associés pour donner d'autres molécules ayant d'autres propriétés: nous sommes en présence d'une **réaction chimique,** d'un **phénomène chimique.**

3.1.2. Equations chimiques.

Les réactions chimiques sont représentées par des équations chimiques dont le premier terme est constitué par les formules des particules (molécules ou ions) en présence avant la réaction et le second terme par celles des particules formées au cours de la réaction. La réaction citée plus haut par exemple, de la vapeur d'eau sur le fer s'écrira:



Comme il n'y a pas d'annihilation appréciable de matière au cours des réactions, on doit retrouver de part et d'autre, le même nombre des mêmes atomes. L'équation ci-dessus doit donc être équilibrée:

$$3\,\boxed{Fe} + 4\,\boxed{H_2O} = \boxed{Fe_3O_4} + 4\,\boxed{H_2}$$

Nous avons à gauche et à droite:

3 atomes de fer
4 atomes d'oxygène
8 atomes d'hydrogène

Il est bien évident que les corps participant à la réaction étant le fer Fe, l'eau H_2O, l'oxyde de fer Fe_3O_4, et l'hydrogène H_2, les formules de ces particules (encadrées dans l'exemple ci-dessus) ne doivent pas être modifiées lorsqu'on établit l'équilibre. Ce dernier ne peut donc être obtenu qu'en plaçant devant chaque formule un coefficient approprié.

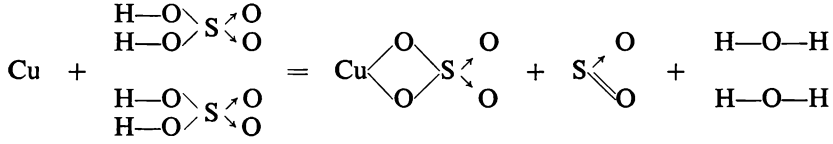
Mathématiquement il serait possible d'équilibrer l'équation de la façon suivante:

$$3\,Fe + H_8O_4 \rightarrow Fe_3O_4 + H_8$$

dans ces conditions ce ne serait pas H_2O qui réagirait avec le fer mais une molécule H_8O_4 que du reste on ne connaît pas, de même que la molécule H_8.

La réaction de l'acide sulfurique sur du cuivre donne du sulfate de cuivre, de l'anhydride sulfureux et de l'eau, elle s'écrit donc:

$$\underset{\text{cuivre}}{Cu} + \underset{\text{acide sulfurique}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{sulfate de cuivre II}}{CuSO_4} + \underset{\text{anhydride sulfureux (dioxyde de soufre)}}{SO_2} + \underset{\text{eau}}{2\,H_2O}$$



Cette équation est équilibrée puisque chaque membre renferme le même nombre des mêmes atomes soit 1 atome de cuivre, 4 atomes d'hydrogène, 2 atomes de soufre et 8 atomes d'oxygène.

Une équation chimique indique:

1. Les formules et le nombre des particules qui constituent le système initial.
2. Les formules et le nombre des particules qui constituent le système final.
3. Les quantités relatives des substances qui entrent en réaction et de celles qui sont formées au cours de la réaction.
4. Eventuellement la quantité de chaleur mise en jeu, si l'on a une équation thermochimique.

Par contre, l'équation n'indique pas:

1. L'état physique des corps qui entrent en réaction (solide,liquide, gazeux, dissous...).
2. Les conditions qui permettent à la réaction de se produire (température, pression, catalyseur, ...).
3. La quantitativité de la réaction.
4. Sauf dans le cas des équations thermochimiques, les quantités de chaleur mises en jeu.

On peut à priori, poser n'importe quel système, c'est-à-dire le premier membre d'une équation chimique. L'examen des propriétés des particules et l'étude expérimentale de leur comportement permettent de savoir si la réaction se réalise ou non.

Exemple.

L'acide chlorhydrique réagit sur le zinc selon:

$$2\,HCl + Zn = ZnCl_2 + 2\,H$$

réaction vérifiée par l'expérience. On ne peut écrire:

$$2\,HCl + Zn = ZnH_2 + 2\,Cl$$

en désaccord avec l'expérience et les considérations théoriques. En effet, l'examen du tableau périodique montre que le zinc, comme l'hydrogène, est électropositif, alors que le chlore est fortement électronégatif, il est donc raisonnable de supposer que la combinaison se fait entre l'élément électropositif et l'élément électronégatif qui ont beaucoup d'affinité l'un pour l'autre; ce qui permet parfois, de choisir tel système plutôt que tel autre.

Remarque. — Les potentiels redox des couples (v. chap. 7) permettent aussi de savoir dans quelle mesure les particules réagissent entre elles.

CHAPITRE 4

ÉQUILIBRES CHIMIQUES

4.1. Généralités.

Milieux homogènes et hétérogènes. — Les réactions chimiques s'effectuent entre les corps aux divers états d'agrégation: solide, liquide et gazeux.

Le plus souvent la réaction ne pourra avoir lieu que dans un milieu où les molécules ont un **degré de liberté et de mobilité** qui leur permet d'entrer en contact les unes avec les autres.

Elles doivent donc être à l'état fluide: liquide ou gazeux.

Un milieu, siège d'une réaction, est **homogène** s'il ne comporte qu'un seul état d'agrégation et s'il ne présente aucune différence de propriétés ou de composition lorsqu'on le divise en fractions si petites soient-elles.

Un mélange gazeux, une solution d'un ou de plusieurs corps, sont des milieux homogènes.

Si le milieu, siège de la réaction, comporte plusieurs parties à divers états, par exemple une solution dégageant une vapeur ou une solution déposant des cristaux solides, on est en présence d'un **milieu hétérogène.**

En chimie physique on appelle **phases** les différentes parties homogènes d'un milieu hétérogène. La solution dégageant une vapeur, la solution saturée en présence de cristaux formés, sont des milieux hétérogènes à deux phases.

Exemples. un milieu eau-glace ---2 phases
un milieu eau-glace-vapeur --- 3 phases
un milieu sol. saturée NaCl-cristaux NaCl --- 2 phases.

Pour l'exposé des principes élémentaires de la réaction chimique que nous aborderons dans les paragraphes suivants, nous n'envisagerons que les réactions chimiques en milieu homogène.

4.2. Concentration molaire.

On appelle **concentration molaire,** le nombre de molécules-grammes d'un constituant existant dans l'unité de volume. On prend généralement le litre pour unité de volume (Mol/l ou M).

Liquides. — Soit, par exemple, une solution de NaOH dans l'eau (une molécule-gramme = 40 g).

Si l'on a:

40 g de NaOH par litre, la conc. mol. est 1 (1 Mol/l ou 1 M)
80 g de NaOH par litre, la conc. mol. est 2 (2 M)
20 g de NaOH par litre, la conc. mol. est 0,5 (0,5 M)
4 g de NaOH par litre, la conc. mol. est 0,1 (0,1 M)

De même pour l'acide nitrique HNO_3 (une molécule-gramme = 63 g).

Si l'on a:

63 g de HNO_3 par litre, la conc. mol. est 1 (1 M)
126 g de HNO_3 par litre, la conc. mol. est 2 (2 M)
31,5 g de HNO_3 par litre, la conc. mol. est 0,5 (0,5 M)
6,3 g de HNO_3 par litre, la conc. mol. est 0,1 (0,1 M)

Par conséquent, deux solutions renfermant respectivement par litre, 20 g de NaOH et 31,5 g de HNO_3 sont à la même concentration molaire. On dit aussi qu'elles sont **équimolaires.**

Gaz. — Pour tous les gaz, et conformément à la loi d'Avogadro, la concentration molaire est égale à 1 lorsque la température est de 0° et la pression de 22,4 atmosphères. A 0° et à la pression de 1 atm., la concentration est donc pour tous les gaz de 1/22,4. Elle varie, conformément aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

4.3. Ordre des réactions.

Une réaction est dite mono, bi, tri, ... moléculaire lorsque dans le **système initial,** une, deux, trois, ... molécules participent à la réaction, **quel que soit le nombre de molécules du système final.**

Réaction monomoléculaire: $CaCO_3 = CO_2 + CaO$

Réactions bimoléculaires: $2\,HI = H_2 + I_2$
$NH_3 + HCl = NH_4Cl$

Réactions trimoléculaires: $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$
$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$
$H_2SO_4 + 2\,NaOH = 2\,H_2O + Na_2SO_4$.

4.4. Vitesse de réaction (cinétique chimique).

On définit la vitesse de réaction en ces termes: nombre de molécules transformées dans l'unité de temps et dans l'unité de volume.

Chaque réaction s'effectue avec une vitesse qui dépend des affinités chimiques en jeu, de la température et de la concentration.

Température. — La vitesse de toutes les réactions augmente avec la température. (Elle double à peu près pour une élévation de 10° C.) [1] En effet les chocs entre particules sont plus fréquents et plus violents.

Concentration. — Il est évident que, quelle que soit la nature de la réaction, le nombre de molécules transformées par unité de temps et par unité de volume sera d'autant plus grand qu'elles seront plus nombreuses.

En d'autres termes, la **vitesse de réaction** sera proportionnelle à la **concentration molaire.**

Si l'on désigne par dx, le nombre de molécules transformées dans le temps dt très court, la vitesse s'exprimera par la formule suivante:

$$v = \frac{dx}{dt}.$$

4.4.1. Réactions monomoléculaires ou réactions du premier ordre.

$$AsH_3 = As + 3/2\,H_2 \qquad N_2O_4 = 2\,NO_2\,.$$

[1] L'agitation moléculaire croît avec la température. A 0°, par exemple, la vitesse moyenne d'une molécule d'oxygène est de 460 m/sec, elle atteint la valeur de 540 m/sec à 100°.

Si l'on désigne par c, la concentration molaire à un moment donné, la vitesse de réaction est donnée à cet instant par l'expression $v = k.c$.

Le coefficient k ou coefficient de vitesse de réaction est (pour un système donné et à une température donnée) **une quantité invariable, constante au cours de la réaction.**

4.4.2. Réactions bimoléculaires ou du second degré.

Une réaction bimoléculaire A + B = ... sera d'autant plus rapide que le nombre de rencontres entre les molécules A et B sera plus grand. Or, il est possible de démontrer que le nombre des molécules A et B qui disparaissent du système initial dans l'unité de temps et l'unité de volume est proportionnel au produit des concentrations moléculaires de A (c) et de B (c'). On posera donc pour la vitesse de réaction l'expression:

$$v = k.c.c'.$$

Premier cas. — Si l'un des constituants est en grand excès, c'est-à-dire si la concentration c de A est par exemple très grande par rapport à la concentration de B, on admet que c reste constant au cours de la réaction; c étant constant, le produit k . c . est aussi constant et l'on peut écrire $k.c. = k'$ d'où l'on a $v = k'.c'$. On peut donc considérer cette réaction comme une réaction monomoléculaire.

Deuxième cas. — Aucun des constituants n'est en excès. La réaction s'accomplira avec une vitesse décroissante selon la formule

$$v = k.c.c'.$$

Troisième cas. — Si les concentrations molaires sont égales pour les deux constituants $c = c'$, on peut poser:

$$v = k.c.c = k.c^2.$$

C'est notamment le cas, lorsque la réaction bimoléculaire ne comprend qu'un seul constituant du système initial.

$$2\,HI = H_2 + I_2.$$

4.4.3. Réactions polymoléculaires.

Cas général où le système initial comprend plusieurs molécules de plusieurs constituants.

$$mA + nB + pC = \ldots$$

Le même raisonnement nous amène à poser pour la vitesse de réaction

$$v = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n \cdot c_C^p \ldots$$

m, n, p ... étant le nombre de molécules des corps A, B, C, ...
c_A, c_B, c_C ... étant la concentration molaire des corps A, B, C ...

4.5. Equilibre chimique.

Les réactions mono, bi, tri ... moléculaires peuvent être:

Irréversibles;

Réversibles.

4.5.1. Réactions irréversibles.

Lorsqu'une réaction chimique est totale, c'est-à-dire lorsque, dans les conditions de l'expérience, elle évolue vers le système final jusqu'à disparition d'un ou de tous les constituants du système initial, on dit qu'elle est irréversible.

Par exemple, la réaction de formation de l'eau par détonation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Telles sont aussi la plupart des réactions qui donnent, par mélange de deux solutions, un précipité.

Dans le cas de la réaction irréversible, même lorsqu'elle nous apparaît comme pratiquement totale, nous devons admettre que la vitesse, tend vers O en même temps que la concentration molaire des constituants du système initial.

4.5.2. Réactions réversibles.

Certaines réactions ne s'accomplissent pas totalement. Lorsqu'une partie du système initial a été transformée, la réaction cesse de progresser. Les constituants du système initial et du système final subsistent donc, en présence les uns des autres, sans que leurs concentrations molaires changent.

L'arrêt de la réaction n'est qu'apparent et on définit cet état en disant qu'il y a équilibre chimique. L'équilibre chimique résulte de la réversibilité de la réaction.

Cet équilibre est réalisé lorsque, pour une réaction donnée s'effectuant avec une certaine vitesse, toutes choses égales d'ailleurs, la réaction inverse, des constituants du système final vers ceux du système initial, s'effectue avec la même vitesse.

On représente les réactions réversibles par deux flèches en sens inverse l'une de l'autre

$$A + B \rightleftarrows AB \qquad N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2 \qquad CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$$

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

alcool acide ester eau

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^- \qquad CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Considérons un système initial A + B évoluant vers un système final AB et fixons la **température** et la **pression** à des valeurs invariables pendant toute la réaction.

$$A + B \rightarrow AB\,.$$

La vitesse de cette réaction est à chaque instant $v = k \,.\, c_A \,.\, c_B$.

Si la réaction est réversible, nous avons, en prenant AB comme système initial, une réaction évoluant vers un système final A + B

$$AB \rightarrow A + B$$

dont la vitesse à chaque instant sera $v' = k' \,.\, c_{AB}$

c_A = concentration du corps A; c_B = conc. du corps B.
c_{AB} = concentration du corps AB.

Il est évident que, quel que soit le système initial que nous ayons choisi, nous aurons au cours de la réaction en présence dans le système: des molécules A, des molécules B et des molécules AB. A et B tendent à se combiner en AB et AB tend à se dissocier en A + B. Si on atteint, entre les constituants A, B et AB, des concentrations telles qu'il y a, dans l'unité de temps et l'unité de volume, autant de molécules AB qui se forment que de molécules AB qui se dissocient, en d'autres termes, quand les vitesses de réaction v et v′ sont égales, il n'y a plus de changement dans les concentrations respectives des constituants, la réaction semble arrêtée, mais en réalité il y a équilibre entre deux réactions de même vitesse; équilibre chimique de l'ensemble du système A, B, AB.

Etablissons l'équation d'équilibre appelée **loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.**

Supposons toujours que la température et la pression restent inchangées.

Prenons A + B comme système initial. Au début, la vitesse v est maximum, mais elle diminue en même temps que les concentrations c_A et c_B. Quant à la vitesse v′, elle est nulle au début mais elle augmente au fur et à mesure que la concentration AB augmente. Il arrive un moment où v = v′ et, puisque

$$v = k \,.\, c_A \,.\, c_B \quad \text{et} \quad v' = k' \,.\, c_{AB}$$

on a:

$$k \,.\, c_A c_B = k' \,.\, c_{AB}$$

cette expression définit l'équilibre chimique. On peut l'écrire sous la forme suivante:

$$\frac{c_{AB}}{c_A \,.\, c_B} = \frac{k}{k'} = K$$

K étant, pour chaque réaction et pour une température donnée, une constante.

On pourrait prendre AB comme système initial, un raisonnement identique nous conduirait à la même expression.

En généralisant, pour une réaction polymoléculaire, on a:

$$mA + nB + pC \ldots \rightleftarrows rS + sT + \ldots \qquad \frac{c_S^r \,.\, c_T^s \ldots}{c_A^m \,.\, c_B^n \,.\, c_C^p} = \frac{k}{k'} = K.$$

4.5.3. Calcul de la constante d'équilibre K.

Soit le mélange d'alcool et d'acide acétique, réaction bimoléculaire qui évolue vers le système ester acétique + eau.

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

La réaction est réversible.

Une solution renferme à l'équilibre à 15°, 15 g d'alcool, 20 g d'acide acétique, 58 g d'acétate d'éthyle et 12 g d'eau (valeurs déterminées expérimentalement). Soit V le volume de la solution en litre.

La concentration molaire de ces différents composés est:

$$[C_2H_5OH] = \frac{15}{46 \cdot V} = \frac{0{,}326}{V} \text{ Mol/l}$$

(46 : Masse moléculaire de l'alcool)

$$[CH_3COOC_2H_5] = \frac{58}{88 \cdot V} = \frac{0{,}659}{V} \text{ Mol/l}$$

(88 : Masse mol. ester)

$$[CH_3COOH] = \frac{20}{60 \cdot V} = \frac{0{,}333}{V} \text{ Mol/l}$$

(60 : Masse mol. ac. acétique)

$$[H_2O] = \frac{12}{18 \cdot V} = \frac{0{,}667}{V} \text{ Mol/l}$$

(18 : Masse mol. de l'eau)

En remplaçant dans l'équation de G et W:

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5] \cdot [H_2O]}{[C_2H_5OH] \cdot [CH_3COOH]} = K$$

on obtient: **K = 4,05.**

4.6. Facteurs intervenant sur l'équilibre.

Etude d'une réaction réversible entre molécules gazeuses.

La synthèse de l'ammoniac.

Dans l'industrie, on prépare l'ammoniac par synthèse.

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + 22\ \text{Kcal.}$$

4.6.1. Effet de la pression.

Cette réaction est réversible. Tous les corps étant gazeux, nous avons une phase unique. On peut donc écrire:

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,.\,[H_2]^3} = K. \qquad K \text{ est indépendant de la pression.}$$

Les pressions étant proportionnelles aux concentrations, on a aussi:

$$\frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2}\,.\,P^3_{H_2}} = Kp$$

Pression de l'ammoniac = P_{NH_3}
Pression de l'azote = P_{N_2}
Pression de l'hydrogène = P_{H_2}

Un calcul nous montre, par exemple, que pour augmenter le rendement en ammoniac, il faut élever la pression du mélange.

On peut généraliser et dire que:

l'augmentation de la pression (dans le cas d'un milieu gazeux) déplace l'équilibre du côté du volume minimum et réciproquement.

$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$
1 mol + 3 mol $\rightleftarrows$ 2 mol
1 vol + 3 vol $\rightleftarrows$ 2 vol
4 vol $\rightleftarrows$ 2 vol

La synthèse s'effectue à des pressions élevées, 200 à 1000 atmosphères.

4.6.2. Effet de la température.

Nous avons vu que la constante K était fonction de la température.

On peut dire que **l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction qui absorbe de la chaleur** (réaction endothermique) **et réciproquement.**

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + 22\ \text{Kcal.}$$

L'augmentation de la température ne sera donc pas favorable à la formation de l'ammoniac.

4.6.3. Effet de la concentration.

On peut déplacer un équilibre en modifiant la concentration de l'une des particules de la réaction réversible. C'est ainsi qu'un excès d'azote ou d'hydrogène favorise la formation de l'ammoniac.

Dans un ordre d'idée plus général, on peut dire que toute réaction secondaire qui modifie la concentration de l'une des particules de la réaction réversible provoque un déplacement de l'équilibre.

Soit un équilibre $A + B \leftrightharpoons C + D$

Toute particule réagissant sur A ou sur B en diminue la concentration et déplace l'équilibre à gauche, tandis que toute particule réagissant sur C ou D déplace l'équilibre à droite, et ceci afin que la constante K de G et W ne soit pas modifiée.

Ex.: Dans la réaction d'estérification donnée en 4.5.3, la présence de H_2SO_4 très avide d'eau déplace l'équilibre du côté de l'ester $CH_3COOC_2H_5$.

Dans une réaction, si l'une des **particules est peu soluble,** ou si elle est « **gazeuse** », l'équilibre est évidemment déplacé du côté de la précipitation ou du dégagement gazeux:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$
$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\nearrow + H_2O$$

4.7. Catalyse et catalyseurs.

Nous venons de voir que pour obtenir un rendement maximum en NH_3, il fallait travailler à une température aussi basse que possible.

Dans l'industrie, cette synthèse se fait entre 500 et 600°. Au-dessous l'équilibre donne davantage de NH_3, mais exige pour s'établir un temps trop long (l'abaissement de la température diminue très fortement la vitesse de réaction) incompatible avec les exigences de l'industrie. Pour augmenter la vitesse de réaction, on a souvent recours à des catalyseurs.

On appelle catalyseurs, des substances qui ont la propriété de modifier la vitesse de réaction. Le catalyseur est, par contre, sans effet sur la constante d'équilibre.

On constate que:

1. Le catalyseur ne subit pas de modification permanente du fait de la réaction.
2. De très petites masses de catalyseurs sont susceptibles de provoquer la transformation d'importantes masses de substances.

On classe les catalyseurs en:

4.7.1. Catalyseurs physiques.

Ils ne prennent pas part à la réaction. On peut admettre que les substances en réaction viennent se rassembler à leur surface (qui est considérable, ces catalyseurs étant le plus souvent employés en poudre fine). La concentration serait ainsi très élevée, ce qui aurait pour effet d'augmenter les chocs entre molécules et par suite la vitesse de la réaction.

Le palladium est un catalyseur physique, ce métal peut adsorber jusqu'à 3000 fois son volume d'hydrogène. L'hydrogène a, dans ces conditions, un poids spécifique de 300 g/l, au lieu de $\sim$ 0,09 g/l.

Le charbon de bois est un catalyseur physique, un gramme de cette substance présente une surface de 300 m^2.

L'oxyde de fer et le platine sont des catalyseurs physiques utilisés dans la préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact. Pour la synthèse de l'ammoniac, on fait appel à l'oxyde de fer ou de vanadium.

4.7.2. Catalyseurs chimiques.

Le catalyseur participe à la réaction en formant des composés instables.

Exemple: préparation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb.

$$2\,SO_2 + O_2 + H_2O + N_2O_3 = 2\,SO_4HNO \text{ (sulfate acide de nitrosyle)}$$
catalyseur

$$2\,SO_4HNO + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3$$
catalyseur

Le catalyseur se retrouve non modifié à la fin de la réaction.

Effet sélectif: un catalyseur peut aussi favoriser une réaction plutôt qu'une autre.

$$2\,NH_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow 3\,H_2O + N_2 \text{ (sans catalyseur)}$$
$$2\,NH_3 + 5/2\,O_2 \rightarrow 3\,H_2O + 2\,NO \text{ (en présence de platine)}$$

4.8. Exercices.

1. — Quelle est la concentration molaire d'une solution de deux litres de chlorure de sodium renfermant 11,7 g de ce sel?

2. — Quelle est la concentration molaire d'une solution contenant 117 g de chlorure de sodium au litre?

3. — La concentration d'une solution de nitrate de sodium est 0,5M. Quelle quantité de ce sel y a-t-il dans 100 ml de cette solution?

4. — Soit l'équation à termes gazeux $N+O \rightleftarrows NO-q$ Kcal.
Dans quel sens faut-il faire varier la pression (et la température) pour favoriser la formation de NO?

5. — Mêmes questions pour la réaction $2\,SO_2+O_2 = 2\,SO_3+42$ Kcal.

6. — Soit la réaction (gazogène) $CO_2+C = 2\,CO-42$ Kcal (réaction hétérogène). Indiquer les conditions qui favorisent la formation de CO.

7. — L'ammoniac s'obtient par la réaction de synthèse $N_2+3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$ A la pression ordinaire, le rendement en NH_3 à 550° est de 0,07. A 650° de 0,03 et à 750° il n'est plus que de 0,016. La réaction est-elle exothermique ou endothermique?

Réponses.

1. — La concentration molaire est de 0,1.

2. — La concentration molaire = 2.

3. — Il y a donc ½ Mol par litre, soit 42,5 g. Dans 100 ml il y aura donc 4,25 g.

4. — L'équation doit s'écrire, si l'on admet que les molécules ne sont pas dissociées,

$$\begin{array}{l} N_2 + O_2 = 2\,NO - q\ Kcal. \\ 1\ vol\ \ 1\ vol = 2\ vol \end{array}$$

La pression est donc sans effet. La température doit être aussi élevée que possible.

5. — Il faut élever la pression et diminuer la température.

6. — Il faut diminuer la pression et augmenter la température (le carbone, substance solide, ne subit pas de variations de volume).

7. — L'augmentation de la température diminue le rendement. La réaction est donc exothermique.

4.9. Dissociation électrolytique.

4.9.1. Généralités.

Nous avons vu que lors de la dissolution **dans l'eau** d'une substance solide ou liquide, les molécules de celle-ci se séparent les unes des autres et se dispersent dans le solvant. Mais on constate que si les molécules organiques telles que celles de l'alcool, de l'acétone, du sucre, etc., restent entières, celles des acides, des bases, des sels et des complexes se comportent différemment. La différence de comportement entre les molécules organiques et les autres dépend du type de liaison des atomes qui les constituent. En effet, une molécule peut, selon la nature et la force des liaisons qui s'exercent entre ses atomes, rester sous forme moléculaire; c'est le cas de beaucoup de composés organiques dans lesquels interviennent essentiellement des covalences. Par contre s'il existe des électrovalences, **la molécule se dissocie en ions;** c'est, par exemple, le cas des acides, des hydroxydes et des sels:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-,$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{++} + 2\,OH^-, \qquad CuSO_4 \rightarrow Cu^{++} + SO_4^{--}$$

Arrhénius a montré que ces molécules se scindent dans l'eau: on dit qu'**elles se dissocient** et donnent des **ions.** Le phénomène porte le nom de **dissociation électrolytique.**

On appelle **électrolytes** les substances qui se dissocient dans l'eau. Ainsi, NaCl, $CuSO_4$, $Ca(OH)_2$, les acides, les hydroxydes sont des électrolytes.

Toute dissociation est une réaction réversible qui obéit donc aux lois des équilibres chimiques (voir 4.5.2).

L'acide sulfurique se dissocie, mais en partie seulement; dans:

$$H_2SO_4 \rightarrow 2\,H^+ + SO_4^{--}$$

le groupement SO_4^{--} n'est pas dissocié; les atomes de ce groupement sont liés par covalence normale et par covalence de coordination (voir 2.7.). Ces valences ne sont pas rompues par les molécules d'eau du solvant. Il en va de même d'autres particules telles que PO_4^{---}, NO_3^-, CO_3^{--}, OH^-, etc. (voir 2.9.6).

La charge des ions polyatomiques se calcule à partir de chaque atome constitutif (voir aussi 2.7.5). L'ion SO_4^{--} est formé d'un soufre S^{++++++} et de quatre oxygènes O^{--}, la charge résultante de ce groupement est de: $6-4.2=-2$, il est donc bivalent négatif. Un raisonnement identique montrerait que NO_3^- est un groupement monovalent négatif car $5-3.2=-1$ et PO_4^{---} un groupement trivalent négatif car $5-4.2=-3$. On voit que l'oxygène étant très électronégatif, le soufre, l'azote, le phosphore sont, par rapport à lui, électropositifs, bien qu'ils fassent partie des non métaux.

Remarques.

1. Toute solution aqueuse est électriquement neutre, il ne peut en être autrement, qu'elle renferme ou non des électrolytes; dans le premier cas la somme des charges négatives des anions doit donc être égale à la somme des charges positives des cations.

2. Les réactions d'ionisation sont des réactions réversibles, dans le cas des exemples ci-dessus, l'équilibre est très fortement déplacé vers la droite; c'est pourquoi nous n'avons représenté qu'une flèche dans ce sens. Il existe beaucoup d'autres réactions, acides faibles, complexes où

l'équilibre n'est pas déplacé aussi nettement et pour lesquelles il est indispensable de mettre les deux flèches.

4.9.2. Dissociation des acides, des bases et des complexes.

La dissociation est un phénomène réversible, il obéit donc à la loi de Guldberg et Waage (voir 4.5.2.). Pour les sels, les acides forts et les bases fortes, la dissociation est quasi totale s'il y a suffisamment de molécules d'eau (solutions diluées), l'équilibre se déplace donc complètement vers la droite, il ne reste en effet que fort peu de molécules non dissociées.

$$\begin{aligned} NaCl &\rightarrow Na^+ + Cl^- \\ HCl &\rightarrow H^+ + Cl^- \\ CuSO_4 &\rightarrow Cu^{++} + SO_4^{--} \end{aligned}$$

Par contre s'il s'agit d'acides ou de bases de force moyenne ou faible, ou de complexes, la dissociation est incomplète et ce, d'autant plus que l'acide ou la base est faible ou le complexe stable. Ainsi approx.:

acide chlorhydrique $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$ sur 100 molécules, plus de 99 sont dissociées.	(acide fort)
acide formique $HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-$ sur 100 molécules, 4 seulement sont dissociées.	(acide de force moyenne)
ac. acétique $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$ sur 100 molécules, 1 seulement est dissociée.	(acide faible)
ac. cyanhydrique $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$ sur 10.000 molécules, une seule est dissociée.	(acide très faible)

Ces chiffres sont valables pour des concentrations environ 10^{-1} M (10^{-1} Mol/l).

Les bases et les complexes obéissent aux mêmes lois.

En général, **on indique l'équilibre de dissociation par deux flèches inversées d'égale longueur, sans tenir compte de l'ampleur de la dissociation.**

4.9.3. Exercices.

1. — Pour mettre en évidence le groupement SO_4^{--} dans une solution aqueuse contenant du sulfate cuivrique, on introduit du chlorure de baryum. Il se forme un sulfate de baryum qui précipite car il est insoluble. Etablir l'équation de cette réaction ionique.

2. — Lorsqu'on fait réagir de l'hydroxyde de sodium sur du sulfate cuivrique en solution aqueuse, on obtient un hydroxyde cuivrique insolublé. Etablir l'équation de cette réaction ionique.

3. — Partant de l'acide et de l'hydroxyde en solution, établir l'équation de formation: **a)** du phosphate de sodium; **b)** du sulfate de sodium; **c)** du nitrate de potassium.

4. — Rechercher la charge des ions polyatomiques suivants: CO_3, MnO_4, ClO_3, SO_3.

5. — Quelles sont les valences du phosphore (consulter le tableau périodique)? Même question pour le fluor.

6. — Pour quelle raison le HCl gazeux sec n'a-t-il pas de propriété acide?

7. — Soit la réaction $CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$. Partant de 200 kg de $CaCO_3$, quel poids de HCl faudra-t-il? Quels poids de $CaCl_2$ et H_2O obtiendra-t-on?

Réponses.

1. — $Cu^{++} + SO_4^{--} + Ba^{++} + 2\,Cl^- = \underset{\downarrow}{BaSO_4} + Cu^{++} + 2\,Cl^-$

2. — $Cu^{++} + SO_4^{--} + 2\,Na^+ + 2\,OH^- = \underset{\downarrow}{Cu(OH)_2} + 2\,Na^+ + SO_4^{--}$

3. — a) $3\,H^+ + PO_4^{---} + 3\,Na^+ + 3\,OH^- = 3\,Na^+ + PO_4^{---} + 3\,H_2O$
Cette réaction est, en réalité, plus complexe.

b) $2\,H^+ + SO_4^{--} + 2\,Na^+ + 2\,OH^- = 2\,Na^+ + SO_4^{--} + 2\,H_2O$

c) $H^+ + NO_3^- + K^+ + OH^- = K^+ + NO_3^- + H_2O$

4. — Pour CO_3 [4 − 2 . 3] = −2 d'où CO_3^{--}
Pour MnO_4 [7 − 2 . 4] = −1 d'où MnO_4^-
ClO_3^-, SO_3^{--}

5. — Le phosphore a 3 et 5 valences.
Le fluor a 1 valence.

6. — N'étant pas en solution, il n'y a pas d'ion hydrogène libéré.

7. — P.M. ⟶ 100 2 . 36,5 111 44 18

Quantités données ou cherchées ⟶

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

200 z x y

Poids de $CaCl_2$

$$\frac{100}{200} = \frac{111}{x}$$

$x = 222$ kg $CaCl_2$

Poids de HCl

$$\frac{100}{200} = \frac{2 \cdot 36,5}{z}$$

$z = 146$ kg HCl

Poids de H_2O

$$\frac{100}{200} = \frac{18}{y}$$

$y = 36$ kg H_2O

4.10. Propriétés des particules en solution.

Pour qu'une réaction puisse se produire, il est nécessaire que les particules entrent en contact. A l'état solide, ce contact se réalise mal; par contre, à l'état liquide ou dissous, les molécules sont en mouvement et les chocs qui s'y produisent sont susceptibles de déclencher une réaction chimique.

Lorsqu'on dissout une substance dans l'eau, chaque molécule de la masse solide (soluté) se sépare des autres, acquérant ainsi un certain degré de liberté, qui lui permet de se déplacer au sein du solvant en un mouvement d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

La plupart des réactions chimiques vont donc se dérouler au sein d'une solution. C'est pourquoi il est important de connaître les différentes propriétés d'une particule en solution, vis-à-vis du solvant et vis-à-vis des autres particules présentes dans la solution.

4.10.1. Propriétés acide-base des particules.

Une particule qui capte un proton est basique

$$\underset{\text{base}}{NH_3} + H^+ \rightarrow \underset{\text{acide}}{NH_4^+}$$

$$\underset{\text{base}}{CH_3COO^-} + H^+ \rightarrow \underset{\text{acide}}{CH_3COOH}$$

$$\underset{\text{base}}{CO_3^{--}} + H^+ \rightarrow \underset{\text{acide}}{CO_3H^-}$$

$$\underset{\text{base}}{CO_3H^-} + H^+ \rightarrow \underset{\text{acide}}{CO_3H_2}$$

Une particule qui a capté un proton acquiert des propriétés acides.

Une particule qui libère un proton est acide

$$\underset{\text{acide}}{NH_4^+} \rightarrow \underset{\text{base}}{NH_3} + H^+$$

$$\underset{\text{acide}}{CH_3COOH} \rightarrow \underset{\text{base}}{CH_3COO^-} + H^+$$

$$\underset{\text{acide}}{CO_3H_2} \rightarrow \underset{\text{base}}{CO_3H^-} + H^+$$

$$\underset{\text{acide}}{CO_3H^-} \rightarrow \underset{\text{base}}{CO_3^{--}} + H^+$$

La particule qui en résulte a des propriétés basiques.

Remarque.

Une particule comme CO_3H^- peut être, selon les conditions, acide ou base.

L'acide et la base correspondants forment un couple acide-base (voir 5.1.3.):

$$NH_4^+/NH_3 \qquad CH_3COOH/CH_3COO^-$$

$$CO_3H_2/CO_3H^- \qquad CO_3H^-/CO_3^{--}$$

4.10.2. Propriétés complexantes.

Une particule (complexant ou ligand) peut se fixer par coordination sur une autre particule avec laquelle elle forme un **complexe:**

$$\underset{\text{complexant}}{2\,NH_3} + Ag^+ \rightleftharpoons \underset{\text{complexe}}{Ag(NH_3)_2^+}$$

$$4\,CN^- + Hg^{++} \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$$

$$n\,H_2O + Cu^{++} \rightleftharpoons Cu(H_2O)_n^{++}$$

La charge qui en résulte est la somme algébrique des charges de toutes les particules formant le complexe.

4.10.3. Propriétés redox.

Une particule qui capte un ou plusieurs électrons est **oxydante** (elle se réduit)

$$Sn^{4+} + 2\,e \rightarrow Sn^{2+}$$
$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$$
$$Ag^{+} + e \rightarrow Ag\downarrow$$

Une particule qui libère des électrons est **réductrice** (elle s'oxyde):

$$S^{2-} \rightarrow S + 2\,e$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$$
$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,e$$

Sn^{4+}/Sn^{2+}, Fe^{3+}/Fe^{2+}, Ag^{+}/Ag, S/S^{2-} sont des **couples ox red** (v. 7.5).

4.10.4. Propriétés d'insolubilité.

Certaines particules peuvent former avec d'autres des composés insolubles, électriquement neutres. On a alors une **précipitation**:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$
$$CrO_4^{--} + Pb^{++} \rightleftharpoons CrO_4Pb\downarrow$$

4.11. Prévision des réactions chimiques.

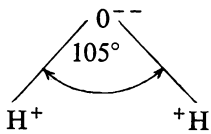
Pour connaître le comportement des particules dissoutes, il faut tout d'abord en faire la recension, puis examiner les propriétés chimiques de chacune d'elles, sans oublier celles du solvant (nous ne considérerons ici que l'eau) qui est le plus souvent en grand excès.

4.11.1. Réaction des particules avec le solvant (H_2O, H^+, OH^-).

a) L'eau est un **complexant.**

L'eau est une **molécule polaire,** les covalences hydrogène-oxygène forment en effet un angle de 105°, ce qui fait que le centre des charges ⊕

(dues à l'hydrogène plus électropositif que l'oxygène) est distinct du centre des charges ⊖.



L'eau est donc attirée par les ions, et comme elle possède des paires d'électrons de valence non occupés, elle se lie par coordination, ce qui fait que tous les ions dans l'eau sont plus ou moins **hydratés** (on parle d'**hydratation** dans le cas de l'eau et de **solvatation** pour les autres solvants).

$Na^+(H_2O)_m$, $Cl^-(H_2O)_n$ ... Ces liaisons sont faibles et le plus souvent cette eau d'hydratation n'apparaît pas dans les formules.

Au lieu de $NaCl + (m+n)\,H_2O = Na^+(H_2O)_n + Cl^-(H_2O)_m$, on écrit: $NaCl = Na^+ + Cl^-$.

b) L'eau est un corps amphotère qui a des **propriétés acide et basique.**

En effet, elle peut céder un proton selon:

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$

et jouer ainsi le rôle d'un **acide.**

Mais elle peut aussi s'emparer d'un proton (grâce à l'un de ses doublets libres) et donc se comporter comme une base.

$$H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+$$

Il y a donc dans l'eau pure les particules H_2O (en très grande concentration), H_3O^+ et OH^-, chacune d'elles peut réagir avec celles qui y sont dissoutes.

Par son caractère amphotère, l'eau peut réagir avec un acide (HCl) ou une base (CN^-)

$$\underset{\text{acide 1}}{HCl} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \leftrightharpoons \underset{\text{acide 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{base 1}}{Cl^-}$$

$$\underset{\text{base 1}}{CN^-} + \underset{\text{acide 2}}{H_2O} \leftrightharpoons \underset{\text{acide 1}}{HCN} + \underset{\text{base 2}}{OH^-}$$

D'autre part, on peut observer les types de réactions suivantes avec H_3O^+ et OH^-:

$$H_3O^+ + NH_3 \leftrightharpoons H_2O + NH_4^+$$
$$CH_3COOH + OH^- \leftrightharpoons CH_3COO^- + H_2O$$
$$Cu^{++} + 2\,OH^- \leftrightharpoons Cu(OH)_2$$

c) L'eau a des propriétés redox.

L'atome de sodium, étant donnée son électropositivité élevée, est très **réducteur**, car il a tendance à libérer son électron de valence:

$$Na \rightarrow Na^+ + e$$

mais encore faut-il qu'une autre particule soit capable de prendre cet électron (donc de se réduire). Si on introduit Na dans l'eau, les protons de l'eau vont se réduire en H ($H^+ + e \rightarrow H$) puis former la molécule gazeuse H_2:

$$\underset{\text{réducteur}}{2\,Na} + \underset{\text{oxydant}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{oxydé}}{2\,Na^+ + 2\,OH^-} + \underset{\text{réduit}}{H_2}$$

L'eau a donc des propriétés oxydantes.

D'autre part, si on met du chlore Cl_2 (très électronégatif) (1.2.7) dans l'eau, l'ion O^{2-} de celle-ci s'oxyde en O, puis la molécule O_2 se forme.

$$\underset{\text{oxydant}}{2\,Cl_2} + \underset{\text{réducteur}}{2\,H_2O} \rightarrow \underset{\text{réduit}}{4\,Cl^- + 4\,H^+} + \underset{\text{oxydé}}{O_2}$$

L'eau est dans ces conditions réductrice.

d) L'eau peut réagir sur les particules qui y sont dissoutes par **réactions d'hydrolyse.** Il n'y a pas, dans ce cas, de changement du N.O. des constituants. On peut classer toutes les réactions acide-base dans l'eau comme des réactions d'hydrolyse.

$$AH + H_2O \leftrightharpoons A^- + H_3O^+$$

D'autre part, le nitrure d'aluminium AlN s'hydrolyse dans l'eau:

$$\underset{\text{N.O.}}{\overset{\overset{\overset

Si la solution renferme une quantité suffisante de protons, NH_3 étant une base, un nouvel équilibre va se superposer au premier et rendre plus difficile la formation du complexe, en déplaçant l'équilibre vers la gauche:

$$\begin{array}{c} Cu^{++} + 4\,NH_3 \leftrightharpoons Cu(NH_3)_4^{++} \\ + \\ 4\,H^+ \\ \uparrow\downarrow \\ 4\,NH_4^+ \end{array}$$

3e exemple.

On introduit dans l'eau $\left\{\begin{array}{l} NaNO_3 \\ HgCl_2 \\ CH_3COOH \\ NH_3 \end{array}\right.$ Quel est le comportement des particules?

Il se produit une dissociation de celles-ci, plus ou moins importante. Si on fait la recension des particules, on a:

$\underbrace{H_2O, H^+, OH^-}_{\text{solvant}}$, Na^+, Hg^{++}, Cl^-, CH_3COOH, CH_3COO^-, NH_3, NH_4^+, NO_3^- ...

En établissant les divers équilibres, on constate que Na^+, Cl^-, NO_3^- n'ayant dans ces conditions aucune propriété chimique ne réagissent pas. Par contre, on a les équilibres:

① $CH_3COOH \leftrightharpoons CH_3COO^- + H^+$

② $NH_3 + H^+ \leftrightharpoons NH_4^+$

③ $Hg^{++} + 4\,NH_3 \leftrightharpoons Hg(NH_3)_4^{++}$

④ $Hg^{++} + 2\,OH^- \leftrightharpoons Hg(OH)_2$

S'il y a peu de H^+ et beaucoup de OH^-, ①, ③ et ④ sont déplacés vers la droite, ② est déplacé vers la gauche. Dans le cas contraire, on a prédominance de CH_3COOH, et de NH_4^+.

Quant à $Hg(NH_3)_4^{++}$ et $Hg(OH)_2$, ils ne se forment pratiquement pas en milieu acide.

CHAPITRE 5

ACIDES ET BASES

Plusieurs théories rendent compte des réactions acide-base. Nous décrirons celle du proton et esquisserons la théorie de Lewis.

5.1. Théorie du proton (ou théorie de Brönsted).

5.1.1. Généralités.

La théorie de Brönsted ou théorie du proton présente, sur la conception classique des acides et des bases, un progrès certain. Elle rend possible l'explication du comportement de ces composés dans les solvants non aqueux aussi bien que dans l'eau. De plus, elle fait ressortir la grande analogie du phénomène « acide-base » avec le phénomène d'oxydo-réduction. Elle repose sur l'échange de l'ion H^+, comme l'oxydo-réduction repose sur l'échange de l'électron.

Tout composé capable de **libérer** un ou plusieurs protons (H^+) est un **acide.**

Tout composé capable de **fixer** un ou plusieurs protons est une **base.**

Les acides et les bases peuvent donc être des molécules neutres ou des ions.

L'acide acétique, CH_3COOH, est un acide car il peut libérer un proton:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+.$$

L'ion acétate, CH_3COO^-, est une base car il peut fixer un proton:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH.$$

L'ion ammonium est un acide car il est donneur de proton:

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+ .$$

L'ammoniac est une base fixant le proton:

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ .$$

Il en est de même pour l'hydroxyde de sodium:

$$NaOH + H^+ \rightarrow Na^+(H_2O) .$$

Ces exemples montrent qu'à tout acide correspond une base et inversement. **L'acide et la base conjugués forment le couple acide-base.** Exemple de couples: CH_3COOH/CH_3COO^-, NH_4^+/NH_3, CNH/CN^-... (analogie avec le couple Ox/Red).

Soit l'équilibre simplifié:

$$H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^-$$

auquel on applique la loi de Guldberg et Waage (voir 4.5.2):

$$\frac{(H^+) \cdot (OH^-)}{(H_2O)} = K \quad \text{ou} \quad (H^+) \cdot (OH^-) = K \cdot (H_2O)$$

Comme on est en milieu aqueux et que la dissociation de l'eau est très faible, la concentration (H_2O) ne varie pratiquement pas, donc $K \cdot (H_2O)$, produit de deux constantes K et (H_2O) est encore une constante que nous désignerons par le symbole K_e. On a donc

$$\boxed{(H^+)\,(OH^-) = K_e}$$

On l'appelle **produit ionique** ou **constante de dissociation de l'eau.** La valeur de K_e a été déterminée expérimentalement. Elle est égale, pour la température ordinaire, à 10^{-14}

$$\boxed{K_e \cong 10^{-14}}$$

5.1.2. Cas de l'eau pure. Notion de pH.

Du fait du caractère amphotère de l'eau pure (voir 4.11.1), on peut considérer l'équilibre suivant

$$2\,H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + OH^-$$

La proportion des particules H_3O^+ et OH^- par rapport aux molécules H_2O est extrêmement faible: ainsi sur 555.000.000 (555 millions) de molécules d'eau, il y en a une seule qui, à la température ambiante, donne naissance à des ions

soit 554.999.999 molécules d'eau H_2O
1 anion hydroxyle OH^-
1 cation hydrogène H^+ (ou H_3O^+)

Ce qui est vrai des molécules, est aussi vrai des molécules-grammes, donc sensiblement pour 555.000.000 molécules-grammes H_2O, il y a 1 ion-gramme H^+ ou encore pour 55,5 Mol. H_2O, il y a 0,000 000 1 ion-gramme H^+ dissocié, mais 55,5 Mol. H_2O représentent 1 l d'eau $\left(\frac{1000}{18} = 55{,}5\right)$; donc la **concentration du ion hydrogène dans l'eau pure** à la température ambiante est de $\frac{1}{10\,000\,000}$ ion-gramme par litre soit 10^{-7}.

La concentration de l'anion hydroxyle est naturellement la même puisque l'eau pure est neutre.

En d'autres mots:

Dans le cas de l'eau pure, il est évident que chaque molécule se dissociant donne un ion H^+ et un ion OH^- donc $(H^+) = (OH^-)$. Partant du produit ionique de l'eau on peut donc poser:

$$(H^+) \cdot (OH^-) = (H^+) \cdot (H^+) = (OH^-) \cdot (OH^-) = K_e = 10^{-14}$$

d'où $(H^+)^2 = 10^{-14}$ et $(H^+) = 10^{-7}$

$(OH^-)^2 = 10^{-14}$ et $(OH^-) = 10^{-7}$

soit les valeurs trouvées plus haut.

On appelle **solution neutre** une solution aqueuse qui renferme autant d'ions H^+ que d'ions OH^-. Il est certain que si l'on introduit dans l'eau pure un acide, on modifiera la concentration des ions H^+, celle-ci va augmenter en même temps que celle des ions OH^- va diminuer, car il ne faut pas oublier que le produit des concentrations des ions H^+ et OH^- est une constante égale à 10^{-14}. Ces deux valeurs **ne sont** donc **pas indépendantes.**

Si l'on ajoute à l'eau pure un hydroxyde, la concentration des OH^- augmente et celle des H^+ diminue.

Prenons des exemples: soit un litre d'eau renfermant 3,65 g de HCl, ce qui correspond à une concentration 10^{-1} M; cet acide fort est très dissocié, la concentration des ions H^+ sera $(H^+) \cong 10^{-1}$; celle des ions OH^- sera 10^{-13} puisque $10^{-1} \cdot 10^{-13} = 10^{-14}$.

Ajoutons maintenant à de l'eau pure, 4 g de NaOH par litre (10^{-1} M); totalement dissocié, cet hydroxyde libère des ions OH^- dont la concentration est $(OH^-) = 10^{-1}$. Pour trouver la concentration des ions H^+, on porte cette valeur dans l'expression du produit ionique de l'eau:

$$(H^+) \cdot (OH^-) = 10^{-14} = (H^+) \cdot 10^{-1} = 10^{-14}$$

d'où

$$(H^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

Remarque. — Dans ces derniers exemples, nous n'avons pas tenu compte des ions provenant de la dissociation de l'eau dont la quantité est extrêmement faible.

Notion de pH. — Les ions H^+ ont des propriétés très importantes, beaucoup de réactions d'équilibre chimique en dépendent. Une modification de la concentration des H^+ peut changer complètement les propriétés d'une solution, peut transformer profondément tel ou tel système. La matière vivante, par exemple, ne se développe qu'au voisinage de la neutralité, une petite variation dans les concentrations des ions H^+ du sang peut entraîner des troubles mortels. Une huile de graissage trop riche en ions H^+ provoque des corrosions très graves des surfaces métalliques qu'elle lubrifie.

La concentration des ions H^+ en solution est souvent très faible, par conséquent les nombres qui les représentent sont peu commodes à manier, c'est pourquoi on a pris l'habitude d'exprimer l'acidité par **la puissance de 10, changée de signe, de la concentration en ions-g H^+/l: Cette puissance s'exprime par le symbole pH.**

Les solutions dont le pH = 7 sont **neutres,**

» » » » pH < 7 sont **acides,**

» » » » pH > 7 sont **alcalines.**

Remarques.

1. Le pH diminue quand l'acidité augmente.

2. La notation logarithmique des pH est commode car les petites variations de valeur du pH correspondent à de grandes variations de la concentration en ions-g H^+/l:

3. Mathématiquement le pH est le logarithme décimal négatif de la concentration en ions-g H^+/l:

$$pH = -\log(H^+) = \log\frac{1}{(H^+)}$$

Dans l'exemple donné ci-dessus, la solution HCl a un pH de 1 et celle de NaOH, un pH de 13. Prenons encore d'autres exemples:

Une solution renferme 10^{-3} Mol. de HCl (soit 0,0365 g/l), quel est son pH? $(H^+) = 10^{-3}$ donc **pH = 3.**

Pour une solution 10^{-4} M, le pH serait 4, etc.

Une solution renferme 0,04 g/l de NaOH, quel est son pH? Entièrement dissociée, la concentration des $OH^- = 10^{-3}$; la concentration des H^+ sera calculée à partir du produit ionique de l'eau

$$(H^+).(OH^-) = 10^{-14} \quad \text{d'où} \quad (H^+).10^{-3} = 10^{-14}$$

et

$$(H^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \quad \text{donc} \quad \mathbf{pH = 11}$$

5.1.3. Phénomènes acide-base.

Il n'existe pratiquement pas d'ions H^+ libres en solution aqueuse, car ils s'hydratent selon l'équation:

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ .^1$$

H_3O^+ porte le nom d'**hydronium.**

L'équilibre est très fortement déplacé vers la droite. Pour qu'un acide puisse manifester ses propriétés (perdre ses protons), il faut qu'une base les lui prenne (puisqu'il n'existe pas de protons libres en solution). Cette base peut être le solvant lui-même. Dans les solutions aqueuses, par exemple, l'eau joue le rôle de base en présence d'un acide et d'acide lorsqu'on y introduit une base. Exemple: soit une solution aqueuse d'acide acétique:

$$\underset{\text{acide 1}}{CH_3COOH} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{base 1}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{acide 2}}{H_3O^+} .$$

Nous sommes en présence de deux couples acide-base entre lesquels se fait l'échange du proton, d'une part, CH_3COOH/CH_3COO^- et de l'autre H_3O^+/H_2O qui provient du solvant lui-même (analogie avec les équations Ox/Red).

La **force d'un acide** est marquée par sa tendance à libérer son ou ses protons.

La **force de la base** est marquée par sa tendance à fixer un ou plusieurs protons.

Ainsi donc, lorsqu'un acide est fort, la base correspondante est faible et inversement.

Soit par exemple l'acide chlorhydrique:

$$\underset{\text{acide 1}}{HCl} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + \underset{\text{base 1}}{Cl^-}$$

l'équilibre est déplacé complètement vers la droite, de sorte que l'ion Cl^-, base correspondante de l'acide fort ClH, ne joue aucun rôle pour l'acidité de la solution (base très faible).

Soit une base forte NaOH en solution aqueuse, nous avons:

$$NaOH + H_3O^+ \rightarrow Na^+(H_2O) + H_2O .$$

[1] H_3O^+ est souvent remplacé par H^+ par souci de simplification.

L'ion hydraté Na^+ est l'acide correspondant à la base NaOH. Il est si faible qu'il est sans effet sur l'acidité de la solution.

5.1.4. Constante du système acide-base.

Soit l'acide AH en solution dans l'eau:

$$AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

il constitue le couple acide-base AH/A^-.
Appliquons à cet équilibre la loi d'action de masse:

$$\frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]\,[H_2O]} = K'$$

$[H_2O]$ étant considérée constante, on peut écrire:

$$\frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]} = K'\,[H_2O] = K_a$$

Exemples.

Soit le couple acide-base HCN/CN^-, en solution aqueuse, nous avons:

$$HCN + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CN^-.$$

La constante du couple est donc donnée par l'expression:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CN^-]}{[HCN]}.$$

Soit le couple NH_4^+/NH_3, nous avons dans l'eau:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

d'où la constante du couple:

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}.$$

5.1.5. Formule générale de la concentration en ions H^+ d'un couple acide-base.

Formule générale. — Partant de la théorie de Brönsted, il est possible de trouver une formule donnant la concentration de tout système acide-base conjugué en solution dans l'eau.

Soit une solution renfermant un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium.
L'acide en solution réagit avec l'eau:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+ .$$

Soit C_a, sa concentration initiale.

L'acétate de sodium est une base, soit C_b sa concentration initiale. Etant complètement dissocié en solution aqueuse, il donne des ions Na^+ et des ions CH_3COO^-. Ces derniers ont des propriétés basiques. Quant aux ions Na^+ (acide très faible), en réalité $Na^+(H_2O)_n$, ils n'ont aucun effet sur l'acidité de la solution.

Nous sommes donc en présence d'un couple acide-base CH_3COOH/CH_3COO^- dont la constante est donnée par l'expression:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} . \qquad (1)$$

Dans la solution nous avons:

des molécules CH_3COOH provenant de l'acide acétique,

des ions CH_3COO^- provenant de l'acide acétique et de l'acétate de sodium,

des ions Na^+ provenant de l'acétate de sodium

et des ions H_3O^+ et OH^-.

La solution est électriquement neutre. On peut donc écrire que la somme des ions positifs est égale à la somme des ions négatifs:

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+] .$$

Le sel étant complètement dissocié, $[Na^+] = C_b$, l'expression précédente devient:

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + C_b . \qquad (2)$$

D'autre part, la somme de $[CH_3COOH]$ et $[CH_3COO^-]$ est égale à la somme des concentrations initiales de l'acide et du sel:

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_b + C_a . \qquad (3)$$

En recherchant la valeur de $[CH_3COOH]$ et celle de $[CH_3COO^-]$ au moyen des équations (2) et (3) et en portant ces valeurs dans l'équation (1), nous obtenons:

$$\boxed{[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}} . \qquad (4)$$

On peut en première approximation simplifier l'équation précédente. On considère divers cas:

Solution aqueuse d'un acide pur.

(ex. CH_3COOH, NH_4^+, HCN) .

Dans ce cas, la concentration initiale de la base est nulle, $C_b = 0$. Dans l'équation (4), on peut négliger la concentration des ions OH^-, très petite en milieu acide. D'autre part, on peut aussi négliger $[H_3O^+]$ au numérateur dans le cas d'un acide faible (C_a étant beaucoup plus grand que $[H_3O^+]$).
La formule (1) devient:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{[H_3O^+]} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}} .$$

et encore $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_a)$

Dans le cas particulier des acides forts, pour lequel l'équilibre est complètement déplacé vers la droite, on peut écrire:

$$\boxed{[H_3O^+] = C_a} .$$

Solution aqueuse d'une base pure.

(ex. CH_3COO^-, NH_3, CN^-) .

Dans ce cas, la concentration initiale en acide est nulle, $C_a = 0$. Si on néglige $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ au dénominateur (C_b grand par rapport

à $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$), et $[H_3O^+]$ au numérateur puisque nous sommes en milieu basique, nous obtenons

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[OH^-]}{C_b}$$

et en remplaçant OH^- par

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

nous obtenons:

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_e}{C_b}}} \quad \text{ou} \quad pH = \tfrac{1}{2}(pK_a + pK_e - pC_b)$$

Dans le cas particulier d'une base forte, pour laquelle l'équilibre est complètement déplacé vers la droite, la concentration en OH^- est donnée par l'expression:

$$\boxed{[OH^-] = C_b} \qquad \boxed{[H^+] = \frac{K_e}{C_b}} \qquad \boxed{pH = pK_e - pC_b}$$

5.1.6. Applications.

Calcul du pH de solutions d'acides purs:

a) Solution d'acide cyanhydrique 10^{-1} M. La constante du couple « acide-base » HCN/CN^- $K_a = 8{,}1 \cdot 10^{-10}$.

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-1} \cdot 8{,}1 \cdot 10^{-10}} = 10^{-5{,}05}$$

$$\mathbf{pH = 5{,}05}.$$

b) Solution de chlorure d'ammonium 10^{-1} M (acide pur en solution selon Brönsted). La constante du couple NH_4^+/NH_3 $K_a = 6{,}3 \cdot 10^{-10}$.

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-1} \cdot 6{,}3 \cdot 10^{-10}} = 10^{-5{,}1}$$

$$\mathbf{pH = 5{,}1}.$$

Calcul du pH d'une solution de base pure:

a) Solution d'acétate de sodium 10^{-2} M (base pure en solution selon Brönsted). La constante du couple CH_3COOH/CH_3COO^- = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 10^{-8{,}4}$$

$$\mathbf{pH = 8{,}4}.$$

b) Solution d'ammoniaque 10^{-1} M. La constante du couple NH_4^+/NH_3 $K_a = 6{,}3 \cdot 10^{-10}$.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{6{,}3 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-14}}{10^{-1}}} = 10^{-11{,}1}$$

$$\mathbf{pH = 11{,}1}.$$

5.1.7. Exercices. (Consulter tableau page 341).

1. — Quel est le pH d'une solution aqueuse renfermant 6,3 mg de HNO_3 dans 100 ml (cm^3)?

2. — Quel est le pH d'une solution renfermant 1 g/l de HCl?

3. — Une solution aqueuse d'HNO_3 a un pH de 2, quelle est sa concentration en Mol./l et en g/l?

4. — Quel est le pH d'une solution de NaOH 10^{-1} mole/l?

5. — Quel est le pH d'une solution aqueuse renfermant 1 g de NaOH par l?

6. — Une solution de NaOH a un pH de 13,5, quelle est la concentration du NaOH en Mol/l et en g/l?

7. — Quel est le pH d'une solution aqueuse renfermant 3 g d'acide acétique (CH_3COOH) par litre? $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

8. — Quel est le pH d'une solution aqueuse refermant 1,38 g de nitrite de sodium ($NaNO_2$) par litre? $K_a = 10^{-3{,}3}$.

9. — Une solution de fluorure de potassium (KF) a un pH de 8, quelle est la concentration du fluorure de potassium en Mol/l et en g/l? $K_a = 10^{-3{,}2}$.

10. — Une solution d'acide hypochloreux (HClO) a un pH de 4,5, quelle est la concentration de l'acide hypochloreux en Mol./l et en g/l? $K_a = 10^{-7{,}5}$.

Réponses.

1. — Cette solution renferme donc 0,063 g de HNO_3 par l. La concentration molaire de HNO_3 (M = 63) est $\frac{0,063}{63} = 10^{-3}$. M

Cette solution a un **pH = 3.**

2. — La concentration molaire de cette solution est de $\frac{1}{36,5}$, soit $2,7 \cdot 10^{-2}$ M (Mol./l), d'où $(H^+) = 2,7 \cdot 10^{-2} = 10^{-1,57}$

pH = 1,57.

3. — La concentration en ion-gramme d'hydrogène est donc de 10^{-2} ion-g/l, celle en HNO_3 est la même: **10^{-2} Mol.**

Cette solution renferme donc 1/100 de molécule-gramme par litre de HNO_3 ou encore **$63 \cdot 10^{-2}$ g/l de HNO_3.**

4. — Le NaOH étant un hydroxyde fort, il est entièrement dissocié, donc la concentration en NaOH est égale à la concentration de OH^-, d'où $[OH^-] = 10^{-1}$ (en ion-gramme/l). On sait qu'il y a relation constante entre les H^+ et les OH^-. (Voir 5.1.2). On peut poser $[H^+] \cdot 10^{-1} = 10^{-14}$ d'où $[H^+] = 10^{-13}$ **pH = 13,** c'est une solution alcaline car la concentration des OH^- dépasse celle des H^+.

5. — Il faut tout d'abord exprimer la concentration de NaOH en Mol./l. La M de NaOH est de 40 d'où $[NaOH] = \frac{1}{40}$ Mol./l, soit encore $[NaOH] = [OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-2}$.

En appliquant la formule du produit ionique de l'eau, on trouvera finalement $[H^+] = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-13} \cong 10^{-12,4}$ **pH = 12,4.**

6. — On pose $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-13,5}} = 10^{-0,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-1}$ ion-g/l, soit aussi **$3,2 \cdot 10^{-1}$ mole/l.** NaOH ou encore $3,2 \cdot 40 \cdot 10^{-1} =$ **12,8 g/l** de NaOH.

7. — CH_3COOH est un acide faible. Son pH se calcule à l'aide de la formule $[H_3O^+] = \sqrt{Ka \cdot Ca}$

$$Ca = \frac{3}{60} = 5.10^{-2} = 10^{-1,3} \text{ Mol/l.} \qquad Ka = 1,8 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,75}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-4,75} \cdot 10^{-1,3}} = \sqrt{10^{-6,05}} = 10^{-3} \text{ ion-g/l.}$$

pH ≅ 3

8. — Le nitrite de sodium est une base faible. Son pH se calcule à l'aide de la formule:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{Ka \cdot Ke}{Cb}}$$

$$C_b = \frac{1{,}38}{69} = 2 \,.\, 10^{-2} = 10^{-1{,}7} \text{ Mol/l} \qquad K_a = 10^{-3{,}3}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-3{,}3} \,.\, 10^{-14}}{10^{-1{,}7}}} = \sqrt{10^{-15{,}6}} = 10^{-7{,}8} \text{ ion-g/l.}$$

$$\mathbf{pH = 7{,}8}$$

9. — KF: base faible $[H_3O^+] = 10^{-8}$ ion-g/l.

$$10^{-8} = \sqrt{\frac{10^{-3{,}2} \,.\, 10^{-14}}{C_b}}$$

d'où

$$C_b = \frac{10^{-17{,}2}}{10^{-16}} = 10^{-1{,}2} \cong 6{,}3 \,.\, 10^{-2} \text{ Mol/l.}$$

ou encore

$$58 \,.\, 6{,}3 \,.\, 10^{-2} \cong 3{,}65 \text{ g/l de KF}$$

10. — HClO: acide faible $[H_3O^+] = 10^{-4{,}5}$ ion-g/l.

$$10^{-4{,}5} = \sqrt{10^{-7{,}5} \,.\, C_a}$$

d'où

$$C_a = \frac{10^{-9}}{10^{-7{,}5}} = 10^{-1{,}5} = 3{,}16 \,.\, 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

ou encore

$$52{,}5 \,.\, 3{,}16 \,.\, 10^{-2} \cong 1{,}66 \text{ g/l de HClO}$$

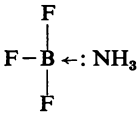
5.2. Théorie de Lewis.

Selon Lewis:

Est base, toute particule qui renferme un doublet disponible, par exemple NH_3, qu'elle peut partager avec une autre particule. Par exemple avec le proton:

$$H \leftarrow : NH_3 \text{ pour former } NH_4^+$$

ou avec du trifluorure de bore:



Est acide toute particule susceptible de recevoir un doublet, soit H^+, BF_3. Il faut évidemment pour cela que l'acide ait une case vide pour recevoir le doublet. C'est le cas de H^+ et de BF_3.

La base est donc **donneur**, l'acide **accepteur**.

Toute **base de Lewis** est aussi base de Brönsted. Par contre un acide de Lewis (BF_3 par ex.) n'est pas forcément acide de Brönsted (il n'y a pas de proton dans BF_3).
HCl acide de Brönsted n'est pas acide de Lewis car il n'y a pas de case libre pour recevoir un doublet.

CHAPITRE 6

COMPLEXES

6.1. Définition.

Toute particule (ion ou molécule) renfermant des valences de coordination est un complexe. Ces complexes sont en équilibre avec les particules (complexants ou ligands) qui les constituent.

$$\underset{\text{ligand}}{Ag^+ + 2\,NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{complexe}}{Ag(NH_3)_2^+}$$

La **constante** K_c de cet équilibre détermine sa stabilité qui augmente quand K_c diminue.

$$\frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = K_c$$ on parle aussi de **constante de stabilité** K_s

$$\boxed{K_s = \frac{1}{K_c}}$$

Nous avons vu (4.11.2) comment on peut détruire un complexe ou au contraire en assurer la stabilité.

Nous donnons ci-dessous le nom de quelques ligands (ou complexants)

H_2O	aquo	OH^-	hydroxo
NH_3	ammino	SO_4^{--}	sulfato
O^{--}	oxo	NO	nitroso
Cl^-	chloro	F^-	fluoro
CN^-	cyano		

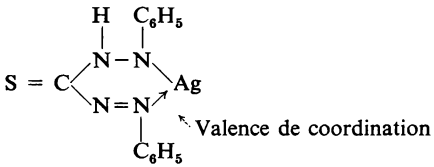
Le **nom du complexe** comprend celui du ligand, du métal et entre parenthèses la valence de ce dernier, la charge est égale à la somme algébrique de la charge des particules qui le constituent.

Ainsi:		
	$Ag(NH_3)_2^+$	diammino argent (I)
	$HgCl_4^{--}$	tétrachloro-mercure (II)
	$Al(F)_6^{3-}$	hexafluoro-aluminium (III)

Un ion métal peut former, avec le complexant organique, un véritable cycle. On désigne ces complexes généralement très stables sous le nom de **chélates**. Il est possible de rendre compte de la structure électronique de ces complexes par la théorie de champ de valence.

Ex.: Dithizonate d'argent — formule brute: DAg

formule développée



Exemple de complexe.

La **dithizone** DH est un acide faible de constante $K_a = 10^{-5}$. La particule dissociée D^- forme des complexes colorés avec un grand nombre de métaux. On a donc les équilibres:

$$DH \rightleftharpoons D^- + H^+ \text{ et (p. ex.) } Cu^{++} + 2\,D^- \leftrightharpoons CuD_2$$

On remarque que ce complexe est moléculaire, c'est-à-dire non chargé, qu'il est détruit en milieu suffisamment acide par formation de DH et en solution suffisamment alcaline par formation d'hydroxydes de cuivre: $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2$.

L'éthylènediaminetétracétique EDTA qu'on symbolise par YH_4 est un acide avec 4 protons. Il a donc 4 constantes acide/base et ce ligand forme avec un grand nombre d'ions métalliques des **complexes chargés négativement et très stables**. Ils sont donc solubles dans l'eau.

$$Ca^{++} + Y^{4-} \leftrightharpoons CaY^{2-}$$

6.2. Calcul de la concentration des particules d'une solution.

Nous allons, à propos des complexes, donner la méthode générale qui s'applique à toutes les solutions quelles que soient les particules qui y sont dissoutes.

Soit une solution de pH donné et renfermant une concentration totale d'argent $[Ag]_t$ (introduit sous forme de $AgNO_3$) et d'ammoniaque total $[NH_3]_t$. Nous admettrons que ces concentrations sont connues. Etant donné que Ag^+ peut former deux complexes amminés: $Ag(NH_3)^+$, $Ag(NH_3)_2^+$, dont les constantes successives sont $K_c^1 = 10^{-3,4}$, $K_c^2 = 10^{-4,0}$ et que celle du couple NH_4^+/NH_3 est de $K_a = 10^{-9}$, calculer la concentration de chaque particule de cette solution au pH = 7.

Faisons la recension des particules en solution: H_2O en très grand excès (solvant), H^+, OH^-, $\underline{NH_3}$, $\underline{NH_4^+}$, $\underline{Ag^+}$, $\underline{Ag(NH_3)^+}$, $\underline{Ag(NH_3)_2^+}$. On connaît $[H^+]$ (donc $[OH^-]$), $[Ag]_t$, $[NH_3]_t$. Les inconnues sont soulignées. Il y en a 5; il faut donc établir 5 équations.

$$[Ag]_t = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] \qquad (1)$$

Il est en effet évident que $[Ag]_t$ est la somme des concentrations de chaque particule renfermant Ag^+.

$$[NH_3]_t = [NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] \qquad (2)$$

Même remarque; signalons en outre qu'il faut un facteur 2 au dernier terme, car la particule renferme 2 NH_3.

Des équilibres:	on peut établir:	
$NH_3 + H^+ \leftrightharpoons NH_4^+$	$\frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9}$	(3)
$Ag^+ + NH_3 \leftrightharpoons Ag(NH_3)^+$	$\frac{[Ag^+]\,[NH_3]}{[Ag(NH_3)^+]} = 10^{-3,4}$	(4)
$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \leftrightharpoons Ag(NH_3)_2^+$	$\frac{[Ag(NH_3)^+]\,[NH_3]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-4,0}$	(5)

Si nécessaire, on peut encore établir l'équation de l'électroneutralité qui veut que toute solution étant électriquement neutre, la somme des charges $\ominus$ doit être égale à la somme des charges $\oplus$.

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + [NO_3^-] \qquad (6)$$

NO_3^- est l'anion qui provient du nitrate d'argent, $[NO_3^-] = [Ag]_t$

Il n'est plus que de résoudre ces 5 équations à 5 inconnues.

6.3. Exercices et problèmes (sur les complexes).

1. — Quelle est la formule et la charge des complexes suivants: disulfato-calcium (II), tétraammino-cuivre (II), hexachloro-platine (IV), trihydroxo-plomb (II), trifluoro-fer (III)?

2. — Le tétra-cyano nickel (II) est-il stable en milieu acide? En milieu alcalin?

3. — Une solution renferme de l'acide cyanhydrique HCN acide très faible, à la conc. 10^{-2} M. $K_a = 10^{-9}$

Quel est le pH?

Que devient ce pH si on ajoute un excès d'ions Hg^{++} (sous forme de $HgCl_2$ soluble par exemple) sachant que cet ion forme des complexes très stables avec CN^-. Etablir les équilibres.

4. — L'hémoglobine forme avec O_2 un complexe moins stable qu'avec CO. Comment régénérer l'hémoglobine lorsqu'on respire du CO (très toxique)?

5. — Comment dissoudre l'oxalate de calcium CaC_2O_4?
Proposer deux solutions.

6. — Une solution renferme du chlorure de Fe ($FeCl_3$) 10^{-2} M et de l'acide fluorhydrique HF $5 \cdot 10^{-3}$ M dont la constante acide/base $K_a = 10^{-3}$ et le pH = 3. On admet que dans ces conditions, il ne se forme qu'un complexe FeF^{2+} dont la constante $K_s = 10^{5,2}$.

Calculer la concentration de chaque particule.

Réponses aux exercices et problèmes. (Consulter tableau page 342).

1. — $Ca(SO_4)_2^{--}$, $Cu(NH_3)_4^{+2}$, $Pt(Cl)_6^{--}$, $Pb(OH)_3^-$, FeF_3.

2. — Non. $Ni(CN)_4^{--} \leftrightharpoons Ni^{+2} + 4\,CN^-$

$Ni^{+2} + OH^- \uparrow\downarrow Ni(OH)^+ \uparrow\downarrow Ni(OH)_2 \cdots\cdots$

$4\,CN^- + 4\,H^+ \uparrow\downarrow 4\,HCN$

3. — $[H^+] = \sqrt{10^{-2} \cdot 10^{-9}} \simeq 10^{-5,5}$ **pH ≅ 5,5**

On a les équilibres:

$4\,HCN \leftrightharpoons 4\,H^+ + 4\,CN^-$

$4\,CN^- + Hg^{++} \uparrow\downarrow Hg(CN)_4^{--}$

Etant donnée la constante de stabilité élevée des complexes de Hg^{++} avec CN^-, l'équilibre est quantitativement déplacé vers la droite, donc H^+ est entièrement libéré du HCN d'où $[H^+] = 10^{-2}$. **pH = 2.**

4. — On a: $HbCO + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + CO$

Comme il s'agit d'un équilibre, en augmentant la concentration de O_2, (en faisant respirer de l'air fortement enrichi en O_2), on le déplace à droite et on régénère l'oxyhémoglobine.

5. — **1re solution**

$CaC_2O_4 \leftrightharpoons Ca^{++} + C_2O_4^{--}$

L'addition d'un acide fort déplace l'équilibre à droite par formation de $C_2O_4H_2$, l'oxalate de calcium passe en solution ($C_2O_4^{--}$ est une base assez forte)

$C_2O_4^{--} + 2\,H^+ \uparrow\downarrow C_2O_4H_2$

2e solution.

$CaC_2O_4 \leftrightharpoons Ca^{++} + C_2O_4^{--}$

Ici c'est l'ion Ca^{++} qui est complexé, ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre à droite, ce qui correspond aussi à une mise en solution de l'oxalate de calcium.

$Ca^{++} + Y^{4-} \uparrow\downarrow CaY^{2-}$

6. — Recension des particules: H_2O, H^+, OH^-, $\underline{Fe^{3+}}$, $\underline{FeF^{2+}}$, $\underline{F^-}$, $\underline{HF}$. Nous soulignons les inconnues. Il faut donc 4 équations qui sont:

$$\frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = 10^{-3} \qquad \frac{[FeF^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]} = 10^{5,2}$$

$$[Fe]_t = [Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] = 10^{-2}$$

$$[H^+] = 10^{-3}$$

$$[F]_t = [F^-] + [HF] + [FeF^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$$

CHAPITRE 7

OXYDO-RÉDUCTION

7.1. Généralités.

Les phénomènes d'oxydation comme ceux de réduction jouent un rôle fondamental, tant chez les êtres vivants que dans les opérations industrielles. La respiration, la préparation des métaux et des alliages, la formation de la rouille, les décolorations comme les méthodes de désinfection ont pour origine des phénomènes d'oxydation et de réduction. Comme ces phénomènes se passent constamment dans la nature, ils ont été observés depuis fort longtemps déjà et au siècle passé on en a donné une explication, remarquable pour l'époque, mais qui s'est révélée insuffisante au fur et à mesure des progrès de la science. Il a donc été nécessaire de modifier la conception initiale.

7.2. Définition électronique de l'oxydation et de la réduction.

En étudiant le mécanisme de l'oxydation, on s'aperçoit qu'il se manifeste, non pas au niveau des atomes, mais plus exactement à celui des électrons périphériques de ceux-ci, car **une oxydation est une réaction au cours de laquelle on enlève des électrons à une particule qui est ainsi « oxydée »**. L'oxydation est un phénomène d'échange d'électrons et si l'oxygène est un oxydant, c'est qu'il a tendance à prendre deux électrons pour donner l'ion O^{--}, mais on comprend bien maintenant que toute particule susceptible de prendre des électrons sera aussi oxydante.

Un oxydant est donc une particule capable de capter des électrons.

Exemples d'oxydants: oxygène (atome ou molécule), chlore, brome, HNO_3, H_2O_2.

Lorsqu'on oxyde du cuivre par l'oxygène, ce dernier prend deux électrons au cuivre, il se forme Cu^{++} et O^{--}, particules qui se lient pour donner l'oxyde cuivrique CuO très stable.

$$\underset{\text{oxydant}}{Cu \overset{2e}{\longrightarrow} O} \rightarrow \underset{\text{oxydé}}{Cu^{++}} + O^{--} \rightarrow CuO$$

$$\underset{\text{oxydant}}{Cu \overset{2e}{\longrightarrow} Cl_2} \rightarrow Cu^{++} + 2\,Cl^{-} \rightarrow CuCl_2$$

Toute particule chargée ou non peut être oxydée. C'est ainsi que le fer ferreux (fer II) se transforme par oxydation en fer ferrique (fer III)

$$\underset{\text{forme oxydée}}{Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++}} + e$$

L'ion stanneux en ion stannique

$$\underset{\text{forme oxydée}}{Sn^{++} \longrightarrow Sn^{++++}} + 2\,e$$

Le sulfure en sulfate (le S II devient du S VI)

$$\underset{\text{forme oxydée}}{S^{--} \longrightarrow S^{++++++}} + 8\,e$$

La réduction est un gain d'électrons. Toute particule qui reçoit des électrons se réduit (phénomène inverse de l'oxydation).

Formes oxydées		formes réduites
Fe^{+++}	$+ e \longrightarrow$	Fe^{++}
Sn^{++++}	$+2\,e \longrightarrow$	Sn^{++}
S^{++++++}	$+8\,e \longrightarrow$	S^{--}

Un réducteur est une particule susceptible de libérer facilement des électrons. **Exemples de réducteurs:** Les métaux alcalins, CO, C, Al, H_2, Fe^{++}, Sn^{++}, S^{--}.

7.3. Ancienne conception de l'oxydation et de la réduction.

Oxydation. — Pendant longtemps, on a considéré l'oxydation comme une réaction qui fixe l'oxygène. Exemples: la réaction d'oxydation du cuivre par l'air:

$$2\,Cu + O_2 = 2\,CuO \text{ (le cuivre a en fait perdu 2 électrons)}$$

Oxydation du cuivre par l'eau oxygénée:

$$Cu + H_2O_2 = CuO + H_2O \text{ (le cuivre a en fait perdu 2 électrons)}$$

Les oxydants. — L'oxygène est donc un oxydant, son action n'est toutefois pas très énergique dans les conditions ordinaires car les molécules O_2 sont constituées de deux atomes fortement liés. Or, c'est l'atome qui possède l'activité chimique (voir p. 19); il faut par conséquent que l'atome soit libéré de la molécule pour que cette affinité se manifeste. On dit alors qu'il est à l'état naissant:

$$O_2 \rightarrow 2\,O$$
oxygène naissant

Tout composé susceptible de libérer de l'oxygène à l'état naissant est un oxydant. Tels sont:

Le chlorate de potassium: $KClO_3 = 3\,O + KCl$
oxygène naissant.

L'eau oxygénée: $H_2O_2 = H_2O + O$
oxygène naissant.

en présence d'eau, le **chlore** est un oxydant $Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$
oxygène naissant.

Les propriétés oxydantes d'une substance dépendent donc de la facilité avec laquelle elle peut céder son oxygène.

Les principaux oxydants sont: ceux déjà cités, les halogènes, l'ozone, l'acide nitrique.

On peut aussi considérer comme oxydation la réaction au cours de laquelle on enlève des atomes d'hydrogène à un composé. On lui donne parfois le nom de **déshydrogénation.**

On prépare le chlore par oxydation de l'acide chlorhydrique.

$4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2$ (le chlore a en fait perdu des électrons)
oxydant oxydé

L'ammoniac peut être oxydé en azote par l'oxygène:

$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O$ (l'azote a en fait perdu des électrons)
oxydant oxydé

Réduction. — Par opposition on appelait réaction de réduction une réaction au cours de laquelle on enlève des atomes d'oxygène à un corps.

Réaction de réduction de l'oxyde de cuivre:

$CuO + H_2 = Cu + H_2O$ (le cuivre a en fait reçu des électrons)
réducteur réduit

Réaction de réduction de l'oxyde d'aluminium:

$$\underset{}{Al_2O_3} + \underset{\text{réducteur}}{3\,C} = \underset{\text{réduit}}{2\,Al} + 3\,CO$$

Réaction de réduction de l'oxyde de fer:

$$\underset{}{Fe_2O_3} + \underset{\text{réducteur}}{3\,CO} = \underset{\text{réduit}}{2\,Fe} + 3\,CO_2$$

Réducteurs. — Sont réducteurs, les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène, tels sont par exemple C, CO, H_2, SH_2, les métaux alcalins.

On appelle aussi réduction une réaction au cours de laquelle on donne de l'hydrogène à un corps (hydrogénation).

La réaction de réduction du chlore par l'eau s'écrit:

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O$$

7.4. Oxydo-réduction.

En fait, à toute oxydation correspond une réduction et inversement. Un corps ne peut s'oxyder qu'en présence d'un oxydant vis-à-vis duquel il joue le rôle de réducteur.

Ces deux phénomènes sont intimement liés car, pour qu'une particule puisse recevoir des électrons, il faut qu'une autre particule placée à proximité soit susceptible d'en libérer. **En effet il n'existe pas d'électrons libres dans les solutions.**

Ce double phénomène porte le nom d'**oxydo-réduction.**

Quelques exemples d'oxydo-réduction.

$$\underset{\text{oxydant}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{réducteur}}{3\,CO} = \underset{\text{réduit}}{2\,Fe} + \underset{\text{oxydé}}{3\,CO_2}$$

$$\underset{\text{oxydant}}{H_2O} + \underset{\text{réducteur}}{Mg} = \underset{\text{réduit}}{H_2} + \underset{\text{oxydé}}{MgO}$$

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

$$Cu^{++}O^{--} + H - H = Cu + O^{--} + H^+ + H^+ = Cu + H_2O$$

Comme on le voit, l'oxygène ne joue pas de rôle important dans cette réaction. Les deux atomes d'hydrogène réduisent le Cu^{++} en cuivre métallique Cu, en lui donnant deux électrons, cependant que les ions O^{--}, H^+ et H^+ forment H_2O.

7.5. Couples ox/red.

Comme le montrent les équations ci-dessus, à toute forme oxydée correspond une forme réduite et inversement. **Ces systèmes** portent le nom de **couple ox/red.**

Exemples de couples ox/red: Fe^{+++}/Fe^{++}, Sn^{++++}/Sn^{++}, MnO_2/Mn^{++}, MnO_4^-/Mn^{++}, CrO_4^{--}/Cr^{+++}, CuO/Cu, H^+/H_2...

Chaque équation ox/red est formée de deux couples ox/red. La particule oxydée de l'un des couples oxydant la particule réduite de l'autre. Les couples ox/red de la dernière équation ci-dessus sont CuO/Cu et H^+/H_2 et ceux de l'équation ci-dessous Sn^{++++}/Sn^{++} et Fe^{+++}/Fe^{++}.

$$Sn^{++++} + 2\,Fe^{++} \rightleftharpoons Sn^{++} + 2\,Fe^{+++}$$

Pour établir les couples ox/red, il faut rechercher dans l'équation, les atomes dont l'état d'oxydation, exprimé par le **nombre d'oxydation** (voir 2.7.5) change au cours de la réaction. La détermination du N.O. dans les ions oxygénés par exemple doit tenir compte de la charge de l'ion.

Exemples:

L'ion chromate $\boxed{CrO_4^{--}}$ est composé de Cr^{++++++} et de $4\,O^{--}$ (**N.O.** $= +6$) car $+6-8 = -2$.

L'ion permanganate $\boxed{MnO_4^-}$ $\longrightarrow$ $Mn^{+++++++}$ $4\,O^{--}$ (**N.O.** $= +7$) car $+7-8 = -1$.

L'ion bichromate $\boxed{Cr_2O_7^{--}}$ $\longrightarrow$ $2\,Cr^{++++++}$ $7\,O^{--}$ (**N.O.** $= +6$) car $2\,.\,6-7\,.\,2 = -2$.

7.6. Equilibre de l'équation ox/red d'un couple.

Dans les cas simples, ces équations s'équilibrent facilement:

$$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++} \qquad Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2\,e$$

Lorsqu'on a des ions oxygénés, l'opération est quelque peu plus difficile: par exemple pour CrO_4^{--}/Cr^{+++}. On écrit tout d'abord:

$CrO_4^{--} \rightarrow Cr^{+++}$ ce qui veut dire que le chromate (Cr^{++++++}) donne par réduction du chrome trivalent, il faut donc introduire les électrons qui président à ce changement de valence (+6 à +3), il y a mise en jeu de 6−3 = 3 électrons, d'où $CrO_4^{--} + 3\,e \rightarrow Cr^{+++}$. On a réalisé l'**équilibre électronique**, mais l'équation n'est pas équilibrée du point de vue chimique. Pour enlever les quatre ions oxygène O^{--} à chaque ion CrO_4^{--}, il faut 8 H^+.

Finalement nous aurons:

$$CrO_4^{--} + 8\,H^+ + 3\,e \rightarrow Cr^{+++} + 4\,H_2O$$

Pour le couple MnO_4^-/Mn^{++} l'équation est:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O$$

et pour $Cr_2O_7^{--}/2\,Cr^{+++}$

$$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,e \rightarrow 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$

7.7. Equations ox/red entre deux couples.

Il est souvent facile d'établir par simple tâtonnement de telles équations. Dans les cas plus compliqués, on se base sur les équations des deux couples ox/red, car il faut que le nombre d'électrons fourni par le réducteur soit égal à celui capté par l'oxydant. On y parviendra en établissant l'équation de chaque couple et en multipliant chacune d'elles par un facteur approprié.

Prenons comme exemple les couples Fe^{+++}/Fe^{++} et Sn^{++++}/Sn^{++}. Nous allons établir l'équation au cours de laquelle le fer trivalent est réduit par l'étain bivalent (on peut aussi dire que l'étain bivalent est oxydé par le fer trivalent).

On a les équations des couples:

$$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++} \quad \text{et} \quad Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2\,e$$

Comme l'étain donne deux électrons en s'oxydant, il faut deux ions Fe^{++} pour les capter, on aura donc:

$$2\,Fe^{+++} + 2\,e \rightarrow 2\,Fe^{++}$$
$$Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2\,e.$$

En additionnant membre à membre nous obtenons l'équation ox/red:

$$2\,Fe^{+++} + Sn^{++} \rightarrow 2\,Fe^{++} + Sn^{++++}$$

qu'on peut aussi écrire, si on désire mettre en évidence les molécules:

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2\,FeCl_2 + SnCl_4$$

On remarque que le chlore n'intervient pas dans la réaction, il n'est donc pas nécessaire de le faire paraître.

Quand les couples renferment des ions oxygénés, l'équilibre est plus difficile à réaliser, on le fera en deux temps.

Soit les couples MnO_4^-/Mn^{++} et Fe^{+++}/Fe^{++}. Nous allons établir l'équation d'oxydation de Fe^{++} par l'ion MnO_4^-.

Les équilibres des couples séparés s'écrivent:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O \quad \text{et} \quad Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + e$$

Un ion MnO_4^- ayant besoin de cinq électrons pour se réduire, il faudra prendre $5\,Fe^{++}$ d'où $5\,Fe^{++} \rightarrow 5\,Fe^{+++} + 5\,e$.

En additionnant membre à membre on obtient:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{++} \rightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O + 5\,Fe^{+++}$$

ou sous forme moléculaire:

$$MnO_4K + 8\,HCl + 5\,FeCl_2 \rightarrow MnCl_2 + 4\,H_2O + 5\,FeCl_3 + KCl\,.$$

Le potassium et le chlore ne jouent pas de rôle dans cette réaction.

On aurait de même pour les couples

$$Cr_2O_7^{--}/2\,Cr^{+++} \quad \text{et} \quad Fe^{+++}/Fe^{++}$$

$$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{++} \rightarrow 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O + 6\,Fe^{+++}$$

Remarques. — On pourrait écrire les équilibres ci-dessus dans l'autre sens, mais il n'y aurait pratiquement pas de réaction. En effet, dans le dernier cas par exemple, le Fe^{+++} a peu d'affinité pour les électrons et le Cr^{+++} n'a pas tendance à les perdre.

Dans l'oxydation et la réduction d'un **ion** simple, d'un complexe ou d'une molécule, tous les constituants ne subissent pas le phénomène.

Ainsi, lorsque le permanganate de potassium se réduit, seul le manganèse passe de +7 à +2. L'oxygène et le potassium gardent le même N.O.

Certaines réactions redox, particulièrement en chimie organique, ne peuvent s'expliquer que si l'on admet qu'une particule s'oxyde non seulement si elle perd un électron, mais aussi lorsqu'il y a déplacement d'électrons à l'intérieur des particules (molécules).

7.8. Potentiel redox.

Le courant électrique est constitué par un déplacement d'électrons et la différence de potentiel entre deux électrodes, par exemple, vient du fait que l'une d'elles manque d'électrons (elle est donc chargée positivement, c'est l'**anode**) et que l'autre renferme un excès d'électrons (elle est négative, c'est la **cathode**).

Nernst a établi pour les systèmes en équilibre une formule qui met en relation la concentration des électrons [e] avec la différence de potentiel en volt E qui en résulte:

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \log_e \frac{1}{[e]} \quad \text{soit à } 20° \quad E = 0{,}059. \log \frac{1}{[e]} \qquad (1)$$

Elle montre que lorsque la concentration en électrons diminue, le potentiel E augmente et inversement.

D'autre part, nous l'avons vu, l'oxydo-réduction est un phénomène qui met en jeu des électrons. L'oxydant en prend, le réducteur en cède. Plus une particule (ion, atome ou molécule) tendra à **prendre des électrons**, plus elle sera **oxydante**, plus elle aura de facilité à **en libérer**, plus elle sera **réductrice**. Comme le potentiel et l'oxydo-réduction sont deux phénomènes de nature électronique, on doit pouvoir exprimer la force oxydante (ou réductrice) d'un couple ox/red par une formule mettant en relation le potentiel physique et le phénomène chimique d'ox/red. Soit le couple redox Fe^{+++}/Fe^{++} (chlorure ferrique et chlorure ferreux, par exemple). On a l'équilibre:

$$Fe^{++} \leftrightharpoons Fe^{+++} + e$$

On peut donc lui appliquer l'équation de Guldberg et Waage (3.2.5).

$$\frac{[Fe^{+++}] \cdot [e]}{[Fe^{++}]} = K$$

La constante K est dite constante d'équilibre du couple. De cette équation on tire [e] et on introduit la valeur obtenue dans l'équation de Nernst

$$E = 0{,}059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}] \cdot K} = 0{,}059 \log \frac{1}{K} + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

ou encore en posant:

$$E_0 = 0{,}059 \log \frac{1}{K} \qquad E = E_0 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

E_0 est le potentiel normal du couple

sa valeur est constante pour un couple donné et une température donnée, pour le couple Fe^{+++}/Fe^{++} il est de **+0,76 volt à 20°**, pour le couple Sn^{++++}/Sn^{++} **E_0 = +0,14 volt**, pour le Ce^{++++}/Ce^{+++} **E_0 = = +1,70 volt.**

On trouve dans les tables, les potentiels normaux de tous les systèmes ox/red connus (voir p. 342).

D'une façon plus générale on a:

Ox + n e $\rightleftharpoons$ Red, couple qui a pour potentiel

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (2)$$

n étant le nombre d'électrons mis en jeu entre les formes Ox et Red.

On voit donc que le potentiel redox d'un système dépend:

1) de la nature du couple (E_0);
2) de la concentration de la forme oxydée [Ox], il augmente avec elle;
3) de la concentration de la forme réduite [Red], il diminue avec elle.

Prenons un exemple: Quel sera le potentiel d'une solution renfermant 10^{-1} iong. de Fe^{+++} et 10^{-1} iong. de Fe^{++} ?

En appliquant la formule de Nernst on obtient:

$$E = 0{,}76 + 0{,}059 \log \frac{10^{-1}}{10^{-1}} = 0{,}76 \text{ volt.}$$

Quel sera le potentiel d'une solution renfermant 10^{-3} iong de Fe^{+++} et 10^{-1} iong de Fe^{++} ?

$$E = 0{,}76 + 0{,}059 \,.\, \log \frac{10^{-3}}{10^{-1}} = 0{,}642 \text{ volt.}$$

Tout système ayant un potentiel plus élevé qu'un autre l'oxyde.

Tout système ayant un potentiel plus bas qu'un autre le réduit.

Le fer II sera donc oxydé par le cérium IV, l'étain II sera oxydé par le fer III. On aura donc

$$Fe^{++} + Ce^{++++} \rightarrow Fe^{+++} + Ce^{+++}$$

et non l'inverse.

De même pour les couples fer-étain on aura

$$Sn^{++} + 2\,Fe^{+++} \rightarrow Sn^{++++} + 2\,Fe^{++}$$

En fait, ces **réactions sont bien réversibles** mais elles sont pratiquement complètement déplacées vers la droite.

Dans le cas de couples ox/red faisant intervenir l'hydrogène, tel que le permanganate

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O$$

on procède de la même façon:

$$\frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8\,[e]^5}{[Mn^{++}]\,[H_2O]^4} = K'$$

$$\text{ou} \quad \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8\,[e]^5}{[Mn^{++}]} = [H_2O]^4 \,.\, K' = K$$

$[H_2O]$ est constante car, étant en solution aqueuse, on peut admettre que la concentration de ces molécules ne varie pratiquement pas au cours de cette réaction.

On obtient finalement, en tirant [e] de cette expression et en remplaçant la valeur obtenue dans l'équation de Nernst:

$$E = \underbrace{\frac{0{,}059}{5} \log \frac{1}{K}}_{Eo} + \frac{0{,}059 \,.\, 8}{5} \log [H^+] + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]} \qquad (3)$$

Dans ce cas le potentiel dépend aussi du pH; plus la solution sera acide, plus le pouvoir oxydant du permanganate sera élevé.

Le potentiel normal de tels systèmes est donné pour $[H^+] = 1 = 10^\circ$, et lorsque $[MnO_4^-] = [Mn^{++}]$ ce qui fait que les deux derniers termes du second membre sont nuls.

Remarque. — Si une solution renferme plusieurs couples redox, il s'établit entre toutes les particules des équilibres de telle sorte qu'ils portent tous ces couples au même potentiel, qui est le **potentiel de la solution.** Il y a un potentiel du sang, du lait...

7.9. Facteurs modifiant le potentiel redox d'un couple en solution.

L'équation de Nernst et ses transformations (voir équations (1), (2) et (3) de 7.8) montrent que E dépend, pour une température donnée, des concentrations $[H^+]$, [Ox] et [Red].

Tout changement de la concentration de l'une de ces particules provoque une variation de E, c'est-à-dire du pouvoir oxydant (ou réducteur) de ce couple.

Ainsi si on précipite Fe^{3+}, on diminue $[Fe^{3+}]$ et par voie de conséquence: E.

Si on complexe Fe^{2+}, on diminue $[Fe^{2+}]$ et on augmente E.

On voit aussi que le pouvoir oxydant du permanganate augmente quand $[H^+]$ augmente (c'est-à-dire quand le pH diminue).

7.10. Généralités sur l'électrolyse.

Lorsqu'on introduit, dans un électrolyte, deux électrodes, tiges ou plaques de métal ou de carbone, reliées aux deux pôles d'un générateur d'électricité continue (dynamo, pile, accumulateur...), l'une d'elles, l'**anode**, se chargera positivement, l'autre, la **cathode** prendra une charge négative. Par attraction électrostatique, les ions négatifs **(anions)** seront attirés sur l'**anode**, les **cations** iront à la **cathode**. Les anions céderont des électrons à l'anode, ils s'oxyderont. C'est ce qu'on appelle l'**oxydation anodique**. Les cations par contre prendront des électrons aux dépens de la cathode, ils se réduiront, le phénomène porte le nom de **réduction cathodique**.

Les particules qui en résultent sont souvent électriquement neutres, pourtant elles peuvent être chargées. Mais au cours de ces réactions électrochimiques elles perdent parfois leur stabilité chimique ce qui fait qu'il se produit des réactions secondaires.

On distingue:

a) Le cas où les particules formées réagissent entre elles (exemple: compartiment anodique des exemples 1, 2, 4 et 5 du tableau 7.10.1).

b) Cas où les particules formées réagissent avec le solvant (eau) (compartiment cathodique des exemples 1, 2 et 4 du tableau 7.10.1 et voir 4.11.1 c).

c) Cas où les particules formées à l'anode réagissent avec celles formées à la cathode (exemple 4).

d) Cas où les particules formées ne réagissent pas (compartiment cathodique, exemple 5).

7.10.1. Exemples d'électrolyses

	Compartiment cathodique	Compartiment anodique	Réactions
1. Solution aqueuse de NaCl Electrodes inattaquables (Préparation NaOH et H_2)	$2\,Na^+ + 2\,e = 2\,Na$ $2\,Na + 2\,H_2O = 2\,\boxed{NaOH} + 2\,H$ $2\,H = \boxed{H_2}$	$2\,Cl^- = 2\,Cl + 2\,e$ $Cl + Cl = \boxed{Cl_2}$	←Réactions principales } Réactions secondaires entre le métal et l'eau, d'une part, et entre deux atomes de Cl, d'autre part
2. Solution aqueuse de NaOH Electrodes inattaquables (Préparation H_2 et O_2)	$2\,Na^+ + 2\,e = 2\,Na$ $2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + 2\,H$ $2\,H = \boxed{H_2}$	$2\,OH^- = 2\,OH + 2\,e$ $2\,OH = H_2O + O$ $O = \frac{1}{2}\,\boxed{O_2}$	←Réactions principales Réactions secondaires entre Na et H_2O à la cathode et entre deux OH à l'anode
3. Solution aqueuse de $CuSO_4$ Electrodes de cuivre (Purification du cuivre)	$Cu^{++} + 2\,e = Cu$ Dépôt de cuivre sur l'électrode	$SO_4^{--} = SO_4 + 2\,e$ $SO_4 + Cu = SO_4^{--} + Cu^{++}$ (2 e) C'est un transport de cuivre de l'anode à la cathode	←Réactions principales Réaction secondaire entre l'anode de cuivre et le groupement SO_4
4. Solution aqueuse de NaCl Electrodes inattaquables très rapprochées (Préparation des hypochlorites)	$2\,Na^+ + 2\,e = 2\,Na$ $2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + 2\,H$ $2\,H \rightarrow \boxed{H_2}$ $2\,NaOH + Cl_2 = \boxed{NaOCl} + \boxed{NaCl} + H_2O$	$2\,Cl^- = 2\,Cl + 2\,e$ $2\,Cl = Cl_2$	Réactions principales Réactions secondaires, d'une part, entre Na et H_2O, Cl et Cl, H et H et comme les électrodes sont très proches, NaOH sur Cl_2
5. NaCl fondu Electrodes inattaquables (Préparation de Na métallique et de Cl_2)	$2\,Na^+ + 2\,e = 2\,\boxed{Na}$	$2\,Cl^- = 2\,Cl + 2\,e$ $2\,Cl = \boxed{Cl_2}$	Réactions principales Réaction secondaire entre les Cl

Les substances qui résultent de l'électrolyse sont encadrées.

7.11. Equivalent, solution normale et équivalent-gramme.

La théorie des équivalents est née au XIXe siècle. L'équivalent était défini comme le rapport pondéral suivant lequel un élément pouvait se combiner à un autre pris comme étalon. Cette théorie a été ruinée par la théorie moléculaire. Pourtant elle est encore en usage, quelque peu modifiée, dans l'analyse volumétrique et en électrochimie par exemple. Les équivalents sont maintenant directement tirés des équations chimiques, symboles du phénomène considéré, ils n'apportent donc rien de nouveau mais ils permettent de simplifier le calcul des masses entrant en réaction. Nous pensons pourtant qu'il est préférable que les étudiants, encore mal habitués au maniement des équations chimiques, trouvent eux-mêmes la marche à suivre, les rapports stœchiométriques et les simplifications qui s'imposent. C'est une erreur du point de vue didactique, de remplacer un raisonnement par un mécanisme qui s'imposera de lui-même dans la pratique s'il est avantageux.

Du reste, il semble bien que cette notion soit de moins en moins utilisée. Elle ne garde un réel intérêt que dans quelques cas particuliers, et entre autre dans les exemples suivants:

Système acide-base. — Soit la réaction de l'acide phosphorique sur l'hydroxyde de sodium. Trois possibilités se présentent qui dépendent des conditions dans lesquelles elles sont réalisées:

$$1)\quad H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

$$2)\quad H_3PO_4 + 2\,NaOH = Na_2HPO_4 + 2\,H_2O$$

$$3)\quad H_3PO_4 + 3\,NaOH = Na_3PO_4 + 3\,H_2O$$

si on prend la molécule de NaOH comme étalon, on aura comme équivalent pour 1) → 1, pour 2) → ½ et pour 3) → ⅓.

Ce qui veut dire que la molécule de NaOH correspond à une molécule de H_3PO_4 dans 1), à ½ molécule de H_3PO_4 dans 2) et à ⅓ dans 3).

Dans l'analyse volumétrique des acides et des hydroxydes, on parle de **Solutions normales** N. Les ions H^+ et OH^- servent d'unité. Une solution normale acide renferme un ion-gramme de H^+ (soit 1 g) par

litre (il n'est question que des ions H^+ participant à la réaction). Dans l'exemple précédent une solution normale d'acide phosphorique renferme:

pour 1) une Mol. de H_3PO_4 par litre soit 98 g/l
» 2) ½ Mol. » » » 49 g/l
» 3) ⅓ Mol. » » » 32,7 g/l

Même définition pour les solutions d'hydroxydes mais en prenant l'ion-gramme OH^- comme unité.

Il ne faut donc pas confondre **solution normale** et **solution molaire**, elles ne sont identiques que dans l'exemple 1).

Système ox/red. — La particule fondamentale est l'électron; c'est donc à partir de lui que s'établiront les équivalents et les solutions normales.

Une solution normale (ox ou red) est une solution renfermant un oxydant ou un réducteur capable de prendre ou de donner 1 électron-gramme par litre. Soit la réaction:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e = Mn^{++} + 4\,H_2O$$

la solution normale renferme $^1/_5$ de Mol. de permanganate par litre. Mais selon les conditions on peut aussi avoir:

$$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e = MnO_2 + 2\,H_2O$$

dans ces conditions, la solution normale de permanganate renferme $^1/_3$ de Mol./l.

Comme on le voit, les solutions de même normalité ont, par unité de volume la même quantité de particules réagissantes. Ainsi 1 ml d'une solution normale acide réagit avec 1 ml d'une solution normale d'hydroxyde. 1 ml d'une solution normale oxydante oxyde 1 ml d'une solution normale réductrice. Il en résulte des simplifications dans les calculs lorsqu'il s'agit de déterminer la concentration d'un acide, d'un hydroxyde, d'un oxydant ou d'un réducteur.

7.12. Electrochimie.

La quantité (P) de substance oxydée à l'anode ou réduite à la cathode peut être calculée par la loi de Faraday:

$$P = \frac{A \cdot i \cdot t}{n \cdot 96493}$$

$i \cdot t$ = coulomb (cb)
n = nombre d'électrons mis en jeu
A = masse moléculaire de la particule en g

Quand il passe 96493 cb, la quantité de substance réduite ou oxydée est de $\frac{A}{n}$; c'est **l'équivalent électrochimique**, que certains auteurs désignent sous le nom d'**équivalent-gramme.**

Ainsi dans la réduction électrochimique du cuivre

$Cu^{++} + 2\,e \rightarrow Cu$, l'équivalent électrochimique est de $\frac{63{,}6}{2}$ g.

Pour l'aluminium on aurait

$$\frac{27}{3}\ g \quad (Al^{+++} + 3\,e = Al)$$

7.13. Exercices. (Consulter tableau page 342).

1. — Etablir les équations d'oxydo-réduction des réactions données ci-dessous. En décrire le mécanisme, dire si elles sont pratiquement réalisables, indiquer l'oxydant, le réducteur, l'oxydé et le réduit;

a) Réduction de l'oxyde de cuivre par le magnésium,

b) Réduction de l'oxyde d'aluminium par le magnésium,

c) Réaction du chlore sur l'iodure de potassium en solution aqueuse.

Dans les cas simples, on peut raisonner directement sur l'équation, dans les autres cas il faut passer par les équations des couples (ex. 5).

2. — Expliquer le mécanisme qui régit les équations suivantes (en solution aqueuse):

a) $Br_2 + 2\,KI = 2\,KBr + I_2$,

b) $Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$,

c) $Fe_2(SO_4)_3 + 2\,KI = 2\,FeSO_4 + K_2SO_4 + I_2$,

d) $SH_2 + I_2 = 2\,HI + S$.

3. — Equilibrer les équations suivantes:

a) $Zn + FeCl_3 = ZnCl_2 + FeCl_2$,

b) $SbCl_5 + KI = SbCl_3 + KCl + I_2$,

c) $Sb_2O_3 + I_2 + H_2O = Sb_2O_5 + HI$.

4. — Réduire les équations données dans les exercices 2 et 3 aux seules particules participant activement aux réactions.

5. — Soit les deux couples Ox/Red: MnO_2/Mn^{++} et $Cl_2/2\,Cl^-$. Etablir l'équation d'oxydation du HCl par le MnO_2.

6. — Quelle différence y a-t-il entre la dissociation et l'électrolyse?

7. — Quel est le potentiel ox/red d'une solution renfermant $SnCl_4$ 10 g/l et $SnCl_2$ 0,3 g/l?

8. — Quel est le potentiel ox/red d'une solution renfermant $FeCl_2$ 10^{-2} M et $FeCl_3$ 10^{-3} M?

9. — Est-il possible d'oxyder Sn^{++} par Fe^{+++}?

10. — Quel est le potentiel Ox/Red d'une solution renfermant $Cr_2O_7^{--}$ 10^{-2} M et Cr^{+++} 10^{-4} M, le pH de la solution est:

a) pH = 1

b) pH = 3.

11. — En consultant le tableau des pot. redox. dire quels sont les systèmes capables d'oxyder le Fe^{++} et de réduire le Fe^{+++}.

12. — Généraliser l'équation du potentiel redox dans le cas d'un métal M^n qui passe à M^p après réduction et qui est complexé sous sa forme oxydée par $m\,O^{--}$.

13. — Quel est le potentiel du couple Fe^{3+}/Fe^{+2} $E_0 = 0{,}76$ V, en présence d'un complexant R^- très stable du Fe^{3+}

(Fe^{2+} non complexé).

$[Fe^{+++}]_t = 10^{-3}$ M

$[Fe^{++}]_t = 10^{-2}$ M

$[R]_t = 5 \cdot 10^{-4}$ M

14. — Etablir les courbes $E = f(pH)$ pour des pH 1 à 5 du couple MnO_4^-/Mn^{2+}. $E_0 = 1{,}52$ V., pour:

a) $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$

b) $[MnO_4^-] = 100\,[Mn^{2+}]$

c) $100\,[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$

Réponses.

1. — **a)** $\underset{\text{oxydant}}{CuO} + \underset{\text{réducteur}}{Mg} = \underset{\text{réduit}}{Cu} + \underset{\text{oxydé}}{MgO}$

Le magnésium est plus électropositif que le cuivre ainsi que le montre le tableau p. 342, il libère donc des électrons au profit de ce dernier

$$Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e,$$

captés par le cuivre selon la réaction $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$. L'ion cuivre préexistant dans la molécule CuO, on peut écrire la réaction globale:

$$\overset{2e}{\overbrace{\phantom{Cu^{++}O^{--}+Mg}}} \quad Cu^{++}O^{--} + Mg \rightarrow Mg^{++}O^{--} + Cu.$$

Comme on le voit, l'oxygène ne subit pas de modification au cours de cette réaction.

b) $Al_2O_3 + 3\,Mg \rightarrow 2\,Al + 3\,MgO$

Il y a réduction $Al^{3+} \rightarrow Al$ et oxydation $Mg \rightarrow Mg^{+2}$

Les couples Redox sont: Al^{3+}/Al et Mg^{+2}/Mg

c) $Cl_2 + 2\,KI \rightarrow 2\,KCl + I_2$

ou $\quad Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2\,Cl^- + I_2$

Le chlore se réduit, l'iodure s'oxyde, K^+ ne participe pas à la réaction.

2. a) Réduction Br_2 en $2\,Br^-$

Oxydation $2\,I^-$ en I_2

b) Cette réaction n'est pas une oxydo-réduction, le nombre d'oxydation des atomes qui la constitue n'est pas modifié.

c) L'ion Fe^{+++} oxyde l'ion I^-, on a donc:

$$\overset{2e}{\overbrace{\phantom{2\,Fe^{+++}+3\,SO_4^{--}+2\,K^+}}} \quad \underset{\text{oxydant}}{2\,Fe^{+++} + 3\,SO_4^{--} + 2\,K^+} + \underset{\text{réducteur}}{2\,I^-} = \underset{\text{réduit}}{2\,Fe^{++} + 3\,SO_4^{--} + 2\,K^+} + \underset{\text{oxydé}}{I_2}$$

Les ions SO_4^{--} et K^+ ne jouent pas de rôle dans cette réaction.

d) Le soufre S^{--}, moins électronégatif que l'iode, lui donne des électrons

$$\overset{2e}{\overbrace{\phantom{S^{--}+H^+}}} \quad S^{--} + H^+ + H^+ + I_2 = 2\,H^+ + 2\,I^- + S$$

3. — L'équilibre s'établit de telle sorte que le nombre des électrons captés soit égal à celui des électrons cédés.

a) Le zinc donne deux électrons, le fer en prend 1, il faut donc 2 fer pour 1 zinc, d'où:

$$Zn + 2\,FeCl_3 = ZnCl_2 + 2\,FeCl_2$$

ou si on écrit sous forme ionique:

$$\overset{2e}{\overbrace{\phantom{Zn+2\,Fe^{+++}}}}$$
$$Zn + 2\,Fe^{+++} + 6\,Cl^- = Zn^{++} + 2\,Cl^- + 2\,Fe^{++} + 4\,Cl^-$$

b) $SbCl_5 + 2\,KI = SbCl_3 + 2\,KCl + I_2$ ou
$Sb^{+++++} + 5\,Cl^- + 2\,K^+ + 2\,I^- = Sb^{+++} + 3\,Cl^- + 2\,K^+ + 2\,Cl^- + I_2$.

c) $Sb_2O_3 + 2\,I_2 + 2\,H_2O = Sb_2O_5 + 4\,HI$

4. — 2. **a)** $Br_2 + 2\,I^- = 2\,Br^- + I_2$

c) $2\,Fe^{+++} + 2\,I^- = 2\,Fe^{++} + I_2$

3. **a)** $Zn + 2\,Fe^{+++} = Zn^{++} + 2\,Fe^{++}$

b) $Sb^{+++++} + 2\,I^- = Sb^{+++} + I_2$

c) $2\,Sb^{+++} + 2\,I_2 = 2\,Sb^{+++++} + 4\,I^-$

5. — Les équations des couples sont:

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2e \rightarrow Mn^{++} + 2\,H_2O \quad \text{et} \quad 2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$$

en additionnant membre à membre on obtient:

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,Cl^- \rightarrow Mn^{++} + Cl_2 + 2\,H_2O$$

qu'on peut aussi écrire, si l'on fait réagir l'acide chlorhydrique sur le MnO_2

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

6. — La dissociation sépare les molécules en ions. L'électrolyse déplace ces ions, qui s'oxydent ou se réduisent sur les électrodes.

7. — On a l'équation:

$$Sn^{++++} + 2e \rightleftharpoons Sn^{++}$$

La formule de Guldberg et Waage donne:

$\frac{[Sn^{++++}] \cdot [e]^2}{[Sn^{++}]} = K$, on tire [e] de cette expression et on introduit la valeur trouvée dans l'équation de Nernst. On obtient:

$$E = \underbrace{\frac{0{,}06}{2} \log \frac{1}{K}}_{E_0} + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]}$$

$[Sn^{++++}] = \frac{10}{261} \cong 3{,}8 \cdot 10^{-2}$ iong/l, en effet la concentration molaire de $SnCl_4$ est la même que la concentration ionique $[Sn^{++++}]$

$$[Sn^{++}] = \frac{0{,}3}{190} = 1{,}58 \cdot 10^{-3} \text{ iong/l}$$

et en remplaçant ces valeurs dans l'équation ci-dessus on obtient:

$$E = 0{,}15 + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{3{,}8 \cdot 10^{-2}}{1{,}58 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0{,}19 \text{ volt}}$$

8. — $E = 0{,}76 + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = 0{,}76 + 0{,}06 \log \frac{10^{-3}}{10^{-2}}$

$= 0{,}76 - 0{,}06 \cdot 1 = \mathbf{0{,}70\ volt}$

9. — Oui, car le potentiel normal du couple Fe^{+++}/Fe^{++} (0,76 volt) est beaucoup plus élevé que celui du couple Sn^{++++}/Sn^{++} (0,15 volt).

10. — On applique l'équation (3), p. 132.

En tirant l'électron et en le remplaçant dans la formule de Nernst on obtient:

$$E = \frac{0{,}06}{6} \log \frac{1}{K} + \frac{0{,}06 \cdot 14}{6} \log [H^+] + \frac{0{,}06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{--}]}{[Cr^{+++}]^2}$$

a) on a $E = 1{,}33 + \frac{0{,}06 \cdot 14}{6} \log 10^{-1} + \frac{0{,}06}{6} \log \frac{10^{-2}}{[10^{-4}]^2}$

d'où **E = 1,25 volt**

b) La même marche donne:

E = 0,97 volt

Comme on le voit, lorsque le pH diminue, c'est-à-dire lorsque l'acidité augmente, le pouvoir oxydant croît rapidement.

11. — Voir tableau p. 342.

12. — $MO_m^{n-2m} + 2\,m\,H^+ + (n-p)e = M^{p+} + m\,H_2O$

$$E = E_0 + \frac{0{,}06 \cdot 2m}{(n-p)} \log [H^+] + \frac{0{,}06}{(n-p)} \log \frac{[MO_m^{n-2m}]}{[M^{p+}]}$$

13. — $E = 0{,}76 + \frac{0{,}06}{1} \log \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} \cong 0{,}68$ volt

car la moitié du Fe^{3+} est complexée, donc le fer libre $[Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4}$.

14. — On part de l'équation (3), page 132

pH	$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ E (volt)	$[MnO_4^-] = 100\,[Mn^{2+}]$ E (volt)	$100\,[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ E (volt)
0	1,52	1,54	1,50
1	1,42	1,45	1,40
2	1,33	1,35	1,30
3	1,23	1,26	1,21
4	1,14	1,16	1,11
5	1,04	1,06	1,02

On obtient des **droites** parallèles.

CHAPITRE 8

SOLUTIONS
PRODUIT DE SOLUBILITÉ ET SOLUBILITÉ

Lorsqu'on introduit une substance solide dans l'eau, il peut se produire divers phénomènes.

8.1. Cas des substances solubles.

Si la substance est un **électrolyte**, les molécules se dispersent dans l'eau et se scindent aux électrovalences. On dit qu'il y a **dissociation électrolytique**, $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$, $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$, $CuSO_4 \rightarrow Cu^{++} + SO_4^{--}$. On obtient des **solutions ioniques** qui conduisent l'électricité. Cette dissociation est suivie d'une hydratation des ions.

On distingue les **électrolytes forts**, substances dont toutes les molécules se dissocient, et les **électrolytes faibles**, partiellement dissociés (acides faibles, bases faibles...).

Si la substance qui se dissout est constituée de molécules ou d'ions dont les atomes sont fortement liés par covalence ou par coordination il n'y a pas de dissociation notable. Tel est le cas, par exemple, pour le sucre, la glycérine, l'alcool, SO_4^{--}, PO_4^{3-}, NO_3^- ...

Il arrive aussi que lors de la mise en solution, les molécules forment des agrégats, particules renfermant des milliers de molécules mais trop petites néanmoins pour que l'effet de la pesanteur puisse se faire sentir et pour être perceptibles à l'œil. Elles forment des solutions plus ou moins stables qui possèdent des propriétés très différentes des autres solutions, on leur a donné le nom de **solutions colloïdales**. Le plasma sanguin, l'urine, le lait, une solution de savon ou de gélatine dans l'eau sont des solutions colloïdales.

8.2. Substances très peu solubles. Produit de solubilité et solubilité.

8.2.1. Produit de solubilité (PS).

Nous n'examinerons ici que les composés peu solubles dont les molécules se dissocient. Si on introduit dans l'eau un excès d'un composé AB (tel que AgCl, par exemple), une petite partie se dissout en se dissociant selon l'équation:

$$AB \rightarrow A^- + B^+$$
$$AgCl \rightarrow Cl^- + Ag^+$$

AB représentant la partie insoluble, A^- l'anion et B^+ le cation. L'équation étant réversible, on peut lui appliquer la formule de Guldberg et Waage (voir 4.5.2).

$$\frac{[A^-] \cdot [B^+]}{[AB]} = K$$

or on admet que [AB] est une constante, en effet l'équilibre n'est pas modifié lorsqu'on fait varier la quantité du composé solide en excès. On peut donc écrire:

$$[A^-] \cdot [B^+] = [AB] \cdot K = PS$$

PS s'appelle produit de solubilité ou produit ionique, produit de deux constantes, c'est donc aussi **une constante**, dans les conditions de l'équation de Guldberg et Waage, c'est-à-dire pour **une température donnée** et pour **un système donné.**

Quelques produits de solubilité (v. p. 344)**:**

CaF_2 (18°): $3{,}4 \cdot 10^{-11}$	$Mg(OH)_2$ (18°): 10^{-11}
$Fe(OH)_3$ (18°): 10^{-37}	$CaCO_3$ (25°): 10^{-8}
$PbCO_3$ (18°): $3{,}3 \cdot 10^{-14}$	$CaSO_4$ (18°): $6 \cdot 10^{-5}$
AgCl (25°): $1{,}6 \cdot 10^{-10}$	

Il est évident que le composé est d'autant moins soluble que le produit de solubilité est plus petit.

Ce dernier augmente en général avec la température.

8.2.2. Solubilité (S).

Elle dépend de tous les facteurs susceptibles de modifier l'un des termes du produit de solubilité, $[A^-]$ ou (et) $[B^+]$ dans $[A^-] . [B^+] = PS$. Elle peut donc varier avec le pH (le $Mg(OH)_2$ est très peu soluble en milieu alcalin et très soluble en milieu acide) et en présence de certains ions.

Cas de composés purs en solution. — Nous admettons que la solution ne renferme que le composé peu soluble, le AgCl en excès, par exemple, le PS s'exprime:

$$[Ag^+] . [Cl^-] = PS = 10^{-10} \text{ (à } 18°)$$

Chaque molécule de AgCl en se dissolvant se dissocie en donnant 1 ion Ag^+ et 1 ion Cl^-; il en résulte que $[Ag^+] = [Cl^-]$, en remplaçant dans l'équation ci-dessus on obtient:

$$[Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = PS = 10^{-10}$$

d'où

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5}$$

Il y a donc 10^{-5} iong de Cl^- et 10^{-5} iong. de Ag^+ par litre, il s'est donc dissous 10^{-5} Mol de AgCl, soit $S = 10^{-5}$ Mol/l.

Le M de ce composé étant de 143,5, la solubilité en g/l est de $\mathbf{143{,}5 . 10^{-5}}$ gramme de chlorure d'argent dissous par litre. Pour simplifier, il n'a pas été tenu compte du AgCl soluble qui est négligeable en 1er approx.

8.2.3. Cas de composés peu solubles en présence d'un ion commun.

Si la solution aqueuse dans laquelle on dissout le composé peu soluble AgCl renferme en outre un ion commun (Ag^+ ou Cl^-), comme le produit de solubilité est constant, la solubilité de AgCl doit donc diminuer. Soit, par exemple, la mise en solution de AgCl dans une eau renfermant du KCl (sel très soluble) à la concentration 10^{-2} Mol/l (10^{-2} M). Celui-ci donne 10^{-2} iong Cl^- puisqu'il est entièrement

dissocié. La concentration d'argent dissous et par conséquent la solubilité de AgCl dans ces conditions sera donnée par l'expression:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = [Ag^+] \cdot 10^{-2} = 10^{-10}$$

d'où $[Ag^+] = 10^{-8}$. La solubilité de AgCl est donc de 10^{-8} Mol/l, soit mille fois plus faible que dans l'exemple précédent. On raisonnerait de la même façon si la solution renfermait un sel d'argent soluble, $AgNO_3$, par exemple. On peut donc dire que la présence d'un ion commun diminue la solubilité des corps peu solubles.

Remarque. — En fait, en présence d'un excès de Cl^-, il se forme, outre AgCl soluble, les complexes $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{--}$, $AgCl_4^{3-}$, ainsi $S = [Ag^+] + \underbrace{[AgCl]}_{\text{partie soluble}} + [AgCl_2^-] + [AgCl_3^{--}] + [AgCl_4^{---}]$.

8.2.4. Effet de particules étrangères sur la solubilité.

Pour mettre en solution une substance peu soluble, on dispose de divers moyens selon la nature de celle-ci. Pour ce faire, on part d'une propriété particulière de l'eau due à sa constante diélectrique (ε) élevée, ce qui y rend les ions solubles, pour autant qu'ils ne forment pas entre eux des composés insolubles, tels AgCl, $BaSO_4$, CaF_2, etc. Il s'agit donc de parvenir à ioniser une particule neutre peu soluble (atome ou molécule) pour la faire passer en solution ou d'éviter que les ions obtenus reforment un composé insoluble. Dans chaque cas, il faut trouver un moyen qui provoque un déplacement vers la droite de l'équilibre qui s'établit entre la particule neutre et les ions qu'elle peut former (8.2.1).

Voici quelques exemples où des particules étrangères au composé peu soluble sont utilisées pour en augmenter la solubilité.

a) Cas des métaux ou des alliages.

Le métal est constitué d'atomes. Si on parvient à oxyder ces atomes, ils passent en solution.

$$Me \rightarrow Me^{+n} + ne$$

Exemples.

Le zinc se dissout dans les acides, car il est oxydé par le proton:

$$Zn\downarrow + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{++} + \overset{\nearrow}{H_2}$$

Ainsi, les protons captent deux électrons du zinc. Cette réaction est possible, car le potentiel redox du couple Zn^{++}/Zn est inférieur à celui du couple $2\,H^+/H_2$ (voir chapitre 7).

Il n'est par contre pas possible d'oxyder le cuivre par les protons ($E_o\,(Cu^{++}/Cu) > E_o\,(H^+/H_2)$). On peut le faire par l'acide nitrique dont le potentiel redox est beaucoup plus élevé, grâce au groupement NO_3^-.

b) Cas de molécules très peu solubles.

On peut aussi les mettre en solution en leur conférant une charge.

Exemple.

La dithizone (DH), acide faible, est peu soluble dans l'eau (pH = 7). En solution alcaline, la solubilité augmente, car:

$$\begin{array}{l} DH \rightleftharpoons D^- + H^+ \\ \longrightarrow\ + \\ \qquad\quad OH^- \\ \qquad\quad \uparrow\downarrow \\ \qquad\quad H_2O \end{array}$$

La présence des ions OH^- permet de reformer des molécules d'eau avec les ions H^+ provenant de la dithizone, ce qui en déplace l'équilibre vers la droite.

c) Formation de complexes.

1er exemple.

Lors de l'introduction d'un excès de chlorure d'argent solide dans l'eau, il ne s'en dissout qu'une très faible quantité (10^{-5} M) selon l'équilibre:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad \text{où: } PS = [Ag^+]\,[Cl^-] = 10^{-10} \quad (1)$$
$$\text{et } S = 10^{-5}\ M$$

Pour augmenter cette solubilité jusqu'à 10^{-2} M par exemple, on peut introduire de l'ammoniac qui forme un complexe chargé avec les ions Ag^+. Grâce à la diminution de la concentration en ions Ag^+ qui en résulte, il y a déplacement de l'équilibre ci-dessus vers la droite. Voici les équations à considérer (les ions sont solubles dans l'eau):

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \qquad K_1 = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]}{[Ag(NH_3)^+]} = 10^{-3,4} \quad (2)$$

$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)^+][(NH_3)]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-4} \quad (3)$$

De (2) et (3), on obtient que

$$\frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-7,4} \quad (4)$$

La solubilité est donnée par la somme des concentrations de toutes les particules contenant des ions Ag^+:

$$S_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = \underbrace{10^{-2}}_{\text{par hypothèse}} \quad (5)$$

Tirons la valeur des 2 ions complexes de (2) et de (4) et introduisons-les dans (5):

$$S = [Ag^+] + [Ag^+]\,[NH_3]\,.\,10^{3,4} + [Ag^+]\,[NH_3]^2\,.\,10^{7,4} = 10^{-2}$$

Mettons $[Ag^+]$ en évidence et introduisons-le dans (1), où par hypothèse $[Cl^-] = 10^{-2}$ (puisque cette particule n'entre dans aucune combinaison et qu'on veut dissoudre 10^{-2} Mole de AgCl). On obtient alors:

$$\frac{10^{-4}}{[NH_3]^2 \cdot 10^{7,4} + [NH_3] \cdot 10^{3,4} + 1} = 10^{-10}$$

$$[NH_3]^2 \cdot 10^{1,4} + [NH_3] \cdot 10^{-2,6} + \underbrace{10^{-6}}_{\text{négligeable vis-à-vis de } -1} - 1 = 0$$

La résolution de cette équation du 2e degré en NH_3 donne:

$$[NH_3] = 10^{-0,7} = 2.10^{-1} = \mathbf{0,2\ M}$$

C'est la concentration de NH_3 qui permet la mise en solution de 10^{-2} M de AgCl. Si le pH de la solution est tel qu'il se forme des concentrations appréciables de NH_4^+, la concentration totale de NH_3 est donnée par:

$$[NH_3]_{tot} = [NH_3] + [NH_4^+]$$

avec

$$\frac{[NH_3]\,[H^+]}{[NH_4^+]} = K_a = 10^{-9,2}$$

2e exemple.

La solubilité de l'iode (I_2), très faible dans l'eau, est augmentée par la présence d'ions iodure (I^-), car il se forme un ion complexe négatif soluble:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

3e exemple.

Un phénomène semblable peut se produire pour des composés peu solubles avec formation d'un complexe soluble entre le précipité et son réactif:

$$\downarrow HgI_2 + 2\,I^- \rightleftharpoons HgI_4^{--}$$

$$\downarrow SnS_2 + S^{--} \rightleftharpoons SnS_3^{--}$$

d) Influence du pH.

Si l'un des ions en équilibre avec le composé peu soluble a des propriétés basique ou acide assez marquées, le pH a une influence sur la solubilité.

C'est ainsi qu'en milieu très acide, la solubilité des sulfures augmente:

Exemple.

$$ZnS \rightleftharpoons Zn^{++} + S^{--} \qquad (1)$$

$$S^{--} + 2\,H^{+} \rightleftharpoons SH_2 \qquad (2)$$

L'équation (2) provoque une diminution de la concentration des ions S^{--} libres et déplace donc l'équilibre de (1) vers la droite.

8.2.5. Exercices et problèmes. (Consulter tableau page 344).

1. — Quelle est la solubilité dans l'eau pure du $CaSO_4$ en Mol/l et g/l? PS = $6 \cdot 10^{-5}$

2. — Quelle est la solubilité dans l'eau pure du CaF_2 en Mol/l et g/l? Ps = $3{,}4 \cdot 10^{-11}$

3. — Quelle est la solubilité du $CaSO_4$ dans une eau renfermant du $CaCl_2$ à la concentration de 10^{-2} M? PS = $6 \cdot 10^{-5}$

4. — Quelle est la solubilité du CaF_2 dans une solution renfermant:

a) NaF 10^{-2} M

b) $CaCl_2$ 10^{-3} M

5. — AgCl est-il soluble dans les acides forts? PS = 10^{-10}.

6. — CaF_2 est-il soluble dans les acides forts? PS = $3{,}4 \cdot 10^{-11}$.

7. — Comment peut-on dissoudre $Ca_3(PO_4)_2$?

8. — Peut-on arriver à dissoudre l'argent métallique:

a) dans l'acide chlorhydrique?

b) dans l'acide nitrique?

Réponses.

1. — $[Ca^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = 6 \cdot 10^{-5}$ et $[Ca^{++}] = [SO_4^{--}]$ d'où:

$[Ca^{++}]^2 = [SO_4^{--}]^2 = 6 \cdot 10^{-5}$ or $S = [Ca^{++}] = [SO_4^{--}] = \sqrt{6 \cdot 10^{-5}}$

Soit $\mathbf{S = 7{,}8 \cdot 10^{-3}}$ **Mol/l** et comme M de $CaSO_4$ est de 136

$\mathbf{S = 1{,}06}$ **g/l**

2. — Même marche, mais la dissociation de ce sel donne 3 ions

$$CaF_2 \rightarrow Ca^{++} + 2\,F^- \quad \text{d'ou} \quad [Ca^{++}] \cdot [F^-]^2 = PS = 3{,}4 \cdot 10^{-11}$$

La solubilité est donnée par la concentration des ions Ca^{++} puisque lorsqu'une molécule de CaF_2 se dissout elle donne 1 ion Ca^{++}.

On peut donc écrire: $S = [Ca^{++}]$.

D'autre part lorsqu'un ion Ca^{++} apparaît, simultanément deux ions F^- se forment dans la solution, on peut donc écrire que la concentration des ions F^- est égale à deux fois celle des ions Ca^{++}.

$[F^-] = 2\,[Ca^{++}]$ et en remplaçant le fluor par sa valeur dans l'équation du produit de solubilité on a:

$$[Ca^{++}]\,(2\,[Ca^{++}])^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11} = 10^{-10{,}47}$$

et $4 \cdot [Ca^{++}]^3 = 10^{-10{,}47}$ soit encore $S = [Ca^{++}] = \sqrt[3]{\dfrac{10^{-10{,}47}}{4}} = 10^{-3{,}69}$

$S = 2{,}04 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ou $S = 78 \cdot 2{,}04 \cdot 10^{-4} = 159 \cdot 10^{-4}$ g/l

3. — C'est le cas d'un ion commun, le calcium en l'espèce.

On a donc $[Ca^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = 6 \cdot 10^{-5}$

et comme $[Ca^{++}] = 10^{-2}$ on a $S = [SO_4^{--}] = \dfrac{6 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l de $CaSO_4$.

4. — **a)** On pose: $[Ca^{++}] \cdot [F^-]^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11}$ et comme $[F^-]$ de la solution est de 10^{-2}, en négligeant le $[F^-]$ provenant de la solubilité de CaF_2 on peut écrire:

$$[Ca^{++}] \cdot [10^{-2}]^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11}$$

d'où $S = [Ca^{++}] = \dfrac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 3{,}4 \cdot 10^{-7}$ Mol/l solubilité de CaF_2.

b) La solubilité ne peut être donnée par les ions Ca^{++} puisque la plus grande partie de ceux-ci proviennent non de CaF_2 mais de $CaCl_2$. On peut écrire que $S = \dfrac{[F^-]}{2}$ puisque chaque molécule de CaF_2 qui se dissout donne 2 ions F^-, d'où:

$$[F^-]^2 = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{[Ca^{++}]} = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{10^{-3}} = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{d'ou} \quad S = \frac{[F^-]}{2} \cong \frac{1{,}9}{2}\,10^{-4} \text{ Mol/l.}$$

5. — Non car Cl^- est une base très faible, donc HCl ne se forme pas.

6. — Oui car F^- est une base de force moyenne.

7. — Soit en milieu acide, PO_4^{3-} étant une base, soit en complexant Ca^{+2} au moyen de l'EDTA par ex.

8. — Non pour HCl, le potentiel redox de l'hydrogène est très inférieur à celui de l'argent.

Oui pour HNO_3 car le potentiel du couple NO_3^-/NO $E_0 = 1{,}00$ volt et celui de l'argent $E_0 = 0{,}8$ volt.

CHAPITRE 9

THERMOCHIMIE — COMBUSTION

9.1. Rappel.

La petite calorie (cal) est la quantité de chaleur qu'il faut pour élever un gramme d'eau de un degré.

La grande calorie (Kcal.) est la quantité de chaleur qu'il faut pour élever un kg d'eau de un degré.

La chaleur spécifique (a) d'un corps est la quantité de petites calories qu'il faut pour élever un gramme de ce corps de un degré.

Quelques chaleurs spécifiques:

Eau	1	Aluminium	0,2	Verre	0,2
Fer	0,12	Zinc	0,1	Pierre	0,2
Cuivre	0,1	Brique	0,22	Mercure	0,033

Ces valeurs ne sont en général valables que dans l'intervalle de 0° à 100°.

Pour les hautes températures, on constate par contre d'importantes variations.

Pour les gaz, on exprime la chaleur spécifique en Kcal par m^3 ou cal/litre.

Ainsi il faut, à pression constante, 0,284 Kcal pour élever la température d'un mètre cube d'air de un degré.

La chaleur de fusion (ou de vaporisation) d'un corps est la quantité de petites calories qu'il faut pour faire passer un gramme de ce corps de l'état solide à l'état liquide (ou liquide à gazeux) sans changement de température.

La chaleur de vaporisation de l'eau à 100° est de 540 cal/g.

9.2. Généralités.

La matière a longtemps été considérée comme un simple véhicule, un simple support de l'énergie.

Un corps matériel en mouvement (énergie cinétique), un gaz à température élevée ou à haute pression (énergie calorifique ou énergie de volume) sont en effet capables de fournir du travail.

L'énergie existe donc sous diverses formes qui peuvent passer de l'une à l'autre.

D'autres modes d'énergie apparaissent dans les transformations de la matière.

L'énergie électrique, comme l'énergie calorifique, peut apparaître par transformation de l'énergie mécanique ou réciproquement, mais l'énergie électrique ou l'énergie calorifique apparaissent aussi dans les transformations chimiques de la matière et réciproquement.

Il y a donc une **énergie chimique** qu'on peut appeler **énergie interne** qui, dans tout corps matériel, est liée à la substance chimique du fait même de son existence.

Exemple: 18 g d'un mélange de 2 g d'hydrogène et de 16 g d'oxygène renferment plus d'énergie que 18 g d'eau.

Si nous passons du premier système au second, l'excès d'énergie apparaîtra, en même temps que l'eau, par exemple sous forme de chaleur et en quantité exactement déterminée par les masses en réaction.

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2 = H_2O + \text{énergie}.$$

La matière n'est donc pas un simple support de l'énergie.

Matière et énergie sont intimement liées; on peut même de nos jours dire que ce sont deux formes d'une même entité (11.9).

La thermochimie a pour objet de mesurer les quantités de chaleur, c'est-à-dire d'énergie, qui sont mises en jeu dans les réactions chimiques: en d'autres termes, elle mesure les variations de l'énergie interne ou énergie chimique qui interviennent dans les transformations des systèmes chimiques.

Le calorimètre est l'appareil utilisé pour mesurer les quantités de chaleur mises en jeu dans une réaction chimique.

L'unité de quantité de chaleur que nous adopterons dans les exemples de ce chapitre est l'unité pratique, **la grande calorie:** Kcal.

9.3. Equations thermochimiques.

Une réaction s'écrira selon le schéma:

$$\text{Système initial} \rightarrow \text{Système final} + q$$

q est la quantité de chaleur dégagée ou absorbée (Kcal).

On peut aussi parler de variation d'enthalpie $\triangle H$ ($\triangle H = -q$).

Une **réaction exothermique** dégage de la chaleur ($q > 0$).

Une **réaction endothermique** absorbe de la chaleur ($q < 0$).

En physique les quantités de chaleur mises en jeu dans les transformations de la matière (chaleur de fusion et de vaporisation, chaleur spécifique) sont rapportées à l'unité de masse de matière: 1 gramme.

En thermochimie, les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions se rapportent toujours à la molécule-gramme.

1er exemple. — H_2O vapeur = H_2O liquide + 10,5 Kcal.

18 g d'eau vapeur se condensent en 18 g d'eau liquide à 20° en dégageant 10,5 Kcal.

(En physique, la chaleur latente de condensation de 1 g d'eau est 0,585 Kcal soit $\frac{10,5}{18}$.)

2e exemple. — $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{vap} + 58,3$ Kcal.
$2\ g \quad 16\ g \qquad 18\ g$

La réaction qui donne 18 g d'eau vapeur à partir de 2 g d'hydrogène et de 16 g d'oxygène est exothermique et dégage 58,3 Kcal.

Règle: A une réaction correspond la réaction inverse qui met en jeu la même quantité de chaleur mais de signe contraire.

$$H_2O = H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2 - 58{,}3 \text{ Kcal.}$$

La chaleur dégagée ou absorbée au cours d'une réaction chimique ne comprend pas seulement celle due à la transformation chimique du système **mais aussi les quantités de chaleur absorbée ou dégagée dans les changements d'états physiques** qui interviennent au cours des réactions.

On aura donc à tenir compte selon les conditions:

De la chaleur de réaction → transformation chimique.
De la chaleur de fusion ou de solidification
De la chaleur de vaporisation ou de liquéfaction
De la chaleur de dissolution.
} transformations physiques.

Pour éviter toute ambiguïté, on indiquera dans l'équation thermochimique, l'état physique des constituants en réaction sauf s'il ne peut y avoir de doute.

Chaleur de réaction	$H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2$	$= H_2O_{vap} + 58{,}3$ Kcal.
Chaleur de liquéfaction	H_2O_{vap}	$= H_2O_{liq} + 10{,}5$ Kcal.
donc	$H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2$	$= H_2O_{liq} + 69$ Kcal.
Chaleur de dissolution	$KCl_{sol} + aq$	$= KCl_{aq} - 4{,}4$ Kcal.
	$KOH_{sol} + aq$	$= KOH_{aq} + 12{,}5$ Kcal.

La formule suivie de **sol** indique l'état solide.

L'eau de dissolution est toujours en excès, elle est indiquée par le symbole **aq** (aqua).

9.4. Chaleur de réaction — Chaleur de combustion — Chaleur de formation.

On appelle **chaleur de réaction, la quantité de chaleur en** Kcal, dégagée ou absorbée au cours d'une réaction chimique.

Lorsque la réaction est une combustion, on donne aussi le nom de **chaleur de combustion** à la quantité de chaleur dégagée.

On appelle **chaleur de formation**, la quantité de chaleur en Kcal absorbée ou dégagée lors de la formation d'un corps composé à partir de ses éléments.

Toutes ces valeurs sont rapportées à la molécule-gramme, elles sont déterminées expérimentalement.

Soit: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{liq} + 69$ Kcal.

Cette équation nous indique que la chaleur de formation de l'eau est de 69 Kcal c'est-à-dire que lors de la formation de 18 grammes d'eau en partant de l'oxygène et de l'hydrogène, il se dégage 69 Kcal.
On peut aussi dire que la chaleur de combustion de l'hydrogène est de 69 Kcal.

La détermination exacte des chaleurs de réaction est délicate. Les valeurs diffèrent selon les expérimentateurs, aussi ne donnons-nous que des chiffres arrondis.

Autres exemples: $C + O_2 = CO_2 + 94$ Kcal.
La chaleur de formation du CO_2 est de 94 Kcal.
La chaleur de combustion du carbone est de 94 Kcal.

$$C_2H_2 + 2\frac{1}{2} O_2 = 2\,CO_2 + H_2O_{liq} + 316 \text{ Kcal.}$$

La chaleur de réaction ou de combustion de l'acétylène est de 316 Kcal.
Quand on brûle 26 g ou 22,4 litres d'acétylène, il se dégage 316 Kcal.

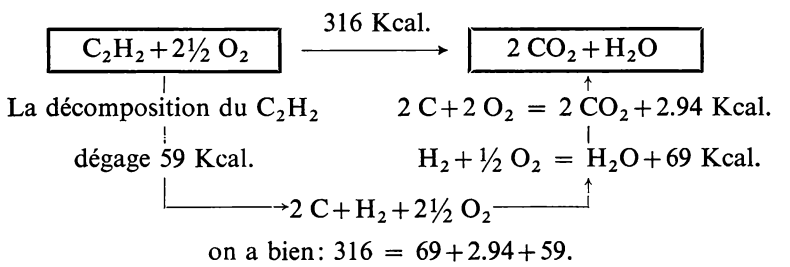
9.5. Loi de Hess et ses applications.

Si on passe d'un système initial à un système final de corps par une ou plusieurs réactions, la quantité totale de chaleur mise en jeu est indépendante des transformations intermédiaires. Elle dépend uniquement du système initial et du système final.

Soit par exemple la réaction:

$$C_2H_2 + 2\frac{1}{2} O_2 = 2\,CO_2 + H_2O_{liq} + 316 \text{ Kcal.}$$

On peut, au lieu de brûler directement l'acétylène, décomposer ce gaz et provoquer la combustion du carbone et de l'hydrogène ainsi obtenus. Dans les deux cas, la quantité totale de chaleur mise en jeu doit être la même, puisque l'état initial et l'état final sont identiques.


Etat initial
Combustion directe
Etat final
316 Kcal.
C2H2 + 2½ O2
2 CO2 + H2O
La décomposition du C2H2
dégage 59 Kcal.
2 C + 2 O2 = 2 CO2 + 2.94 Kcal.
H2 + ½ O2 = H2O + 69 Kcal.
2 C + H2 + 2½ O2
on a bien: 316 = 69 + 2.94 + 59.

En généralisant on peut dire: la chaleur mise en jeu (q) dans une réaction, est égale à la somme des chaleurs de formation des constituants du système final, moins la somme des chaleurs de formation des constituants du système initial:

$$\boxed{q = \Sigma s - \Sigma r}$$

Σs = Somme des chaleurs de formation des produits finals.

Σr = Somme des chaleurs de formation des produits initiaux.

Les éléments n'ont pas de chaleur de formation (cette assertion n'est pas tout à fait exacte).

Exemple. — Quelle est la chaleur de formation du méthane dont on connaît la chaleur de combustion (ainsi que la chaleur de formation de CO_2 et de H_2O)?

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O_{liq} + 213 \text{ Kcal.}$$

Somme des chaleurs de formation:

Du système final $CO_2 \longrightarrow 94$
$2\,H_2O \rightarrow 2 \cdot 69 = 138$
$\Sigma s = 232$

Du système initial $CH_4 \longrightarrow x$
$2\,O_2 \longrightarrow 0$
$\Sigma r = x$

$q = \Sigma s - \Sigma r$

$213 = 232 - x$ d'où $x = +19$ Kcal.

Le méthane est un composé exothermique dont la chaleur de formation est 19 Kcal.

Il est ainsi possible de calculer la chaleur de formation d'une substance, lorsque la mesure calorimétrique ne se prête pas à cette détermination.

9.6. Combustion.

Les combustibles sont essentiellement composés de carbone et d'hydrogène (ils sont souvent accompagnés d'un peu de soufre).

En brûlant, le carbone donne de l'anhydride carbonique selon l'équation

$$C + O_2 = CO_2 + 94 \text{ Kcal.}$$

C est du carbone amorphe.

Si la combustion est incomplète on obtient aussi de l'oxyde de carbone:

$$2\,C + O_2 = 2\,CO + 2.26 \text{ Kcal.}$$

L'hydrogène donne de l'eau.

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O_{vap} + 2.58 \text{ Kcal.}$$

L'équation de combustion du méthane s'écrira:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O_{liq} + 213 \text{ Kcal.}$$

Celle de l'alcool:

$$C_2H_5OH + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O_{liq} + 328 \text{ Kcal.}$$

On désigne sous le nom de **comburant** un corps qui en se combinant avec un autre donne lieu à la combustion de ce dernier.

L'air est le comburant le plus employé. Son expression chimique est $O_2 + 4\,N_2$, formule approchée qui met en évidence le fait que l'air est un mélange dont la composition est en volume: $^1/_5$ d'oxygène et $^4/_5$ d'azote (Avogadro).

L'équation de combustion du méthane dans l'air s'écrira donc:

$$CH_4 + 2\,O_2 + 8\,N_2 = CO_2 + 2\,H_2O_{liq} + 8\,N_2 + 213 \text{ Kcal.}$$

L'azote n'intervient pas, comme on le voit, dans **les réactions de combustion.**

Pour obtenir de très hautes températures (chalumeau) on remplace parfois l'air par de l'oxygène pur.

On appelle pouvoir calorifique (P.C.) la chaleur (Kcal) dégagée par la combustion d'un kg de combustible. Pour les gaz on rapporte le P.C. au m^3.

P.C. supérieur → eau (liquide)
P.C. inférieur → eau (vapeur)

9.7. Application: Lampe à iode.

Les lampes ordinaires sont constituées d'un filament de tungstène. Si on le porte à une température trop élevée, le métal s'évapore, le fil s'amincit, son diamètre diminue, la température s'élève (loi de Joule) et il fond.

La lampe à iode est constituée d'un filament de zirconium et l'ampoule renferme de l'iode I_2 à basse pression. Ainsi, à la température du filament, on a la réaction thermochimique réversible.

$$ZrI_{4(gaz)} \rightleftharpoons Zr_{(solide)} + 2\,I_{2(gaz)} - Q$$

La réaction est endothermique, donc une élévation de la température déplace l'équilibre à droite. Si le diamètre du filament s'amincit en un certain point, la température s'élève, le ZrI_4 gazeux se décompose pour donner Zr solide qui augmente le diamètre du filament, alors que la réaction inverse se produit sur les parties du filament dont le diamètre est plus grand. Ainsi le filament garde en toutes ses parties la même épaisseur. On peut donc élever la température de celui-ci et par conséquent son pouvoir éclairant.

9.8. Energie chimique.

La thermochimie a trait essentiellement à la mise en jeu d'énergie calorifique lors de réactions chimiques du type combustion.

Nous allons étudier maintenant l'énergie mise en jeu dans quelques phénomènes chimiques types tels que:

— énergie d'ionisation
— affinité électronique
— énergie de dissociation
— énergie d'hydratation
— énergie de réseau cristallin.

Il est coutume de parler ici d'enthalpie plutôt que d'énergie dégagée ou absorbée. L'énergie mise en jeu est exprimée en Kcal/mole. En changeant de signe aux valeurs que nous donnons, on obtient la variation d'enthalpie $\triangle H$.

(g) indique l'état gazeux

(s) indique l'état solide

(aq) eau d'hydratation.

9.8.1. Le potentiel d'ionisation.

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome. Le potentiel de 2e ionisation est l'énergie nécessaire pour arracher un 2e électron à cet atome.

$H \rightarrow H^+ + e - 313$ Kcal. $\quad \triangle H = +313$ Kcal

$Na_{(g)} \rightarrow Na^+_{(g)} + e - 118$ Kcal $\quad (1^{re})\ \triangle H = 118$ Kcal

$Na^+_{(g)} \rightarrow Na^{++}_{(g)} + e - 1090$ Kcal $\quad (2^e)\ \triangle H = 1090$ Kcal

Il faut toujours **dépenser de l'énergie pour arracher des électrons.** (Rappelons que lorsqu'on enlève des électrons à une particule, on l'oxyde).

Quelques potentiels d'ionisation (Kcal/Mole)

Les atomes sont pris à l'état gazeux.

	1re	2e
H	−313	
He	−560	−1254
Be	−215	− 426
C	−260	− 562
N	−335	− 683
O	−314	− 811
Na	−118	−1090
Mg	−176	− 347
Al	−138	− 434

9.8.2. L'affinité électronique.

C'est l'énergie mise en jeu lorsqu'on fixe un électron sur un atome (comme déjà indiqué, toutes les valeurs données sont en Kcal/mole):

$Cl + e \rightarrow Cl^- + 87$ Kcal $\quad \triangle H = -87$ Kcal

$H + e \rightarrow H^- + 16{,}4$ Kcal $\quad \triangle H = -16{,}4$ Kcal

Donc les atomes ont tendance à capter un électron puisque la réaction dégage de la chaleur (elle est exothermique).

9.8.3. Energie de dissociation des molécules (H_2, O_2 ...).

$$H_2 \rightarrow 2\,H_{(g)} - 104 \text{ Kcal}$$
$$O_{2(g)} \rightarrow 2\,O_{(g)} - 119 \text{ Kcal}$$

On constate qu'il faut beaucoup d'énergie pour dissocier une molécule.

9.8.4. Chaleur d'hydratation des ions.

Lorsqu'un ion s'hydrate, il se dégage de la chaleur.

$$H^+_{(g)} + n\,H_2O \rightarrow H(H_2O)^+_n + 256 \text{ Kcal}$$

ou plus simplement:

$$H^+_{(g)} + aq \rightarrow H^+_{(aq)} + 256 \text{ Kcal} \qquad \triangle H = -256 \text{ Kcal}$$

9.8.5. Energie réticulaire (énergie de liaison).

$$Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} = \underset{\text{cristal}}{NaCl} + 183 \text{ Kcal}$$

Lorsque les ions gazeux Na^+ et Cl^- forment un cristal, il se dégage 183 Kcal/mole.

En résumé:

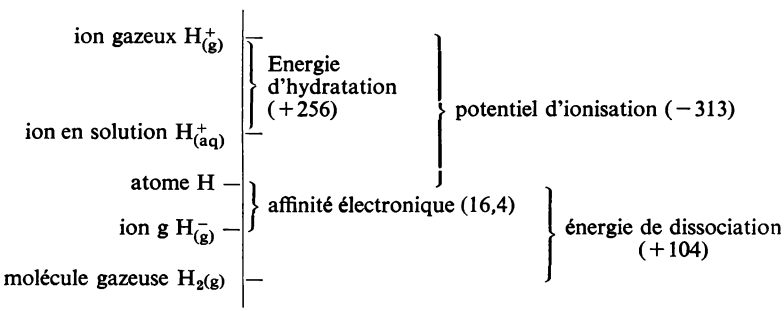


Schéma de l'hydrogène (les énergies sont données en Kcal/mole).

9.9. Exercices.

Consulter la table des constantes thermochimiques (p. 346).

1. — Quel est le pouvoir calorifique d'un coke à 90% de carbone?

2. — Quelle est la chaleur dégagée lors de la formation de 3 moles d'eau liq.?

3. — Un mélange gazeux a la composition suivante (en vol): 50% d'hydrogène, 10% d'oxyde de carbone, 30% de méthane et 10% d'azote.
Quel volume d'air faut-il pour brûler 1 m³ de ce gaz et quel volume de gaz carbonique dégagera cette combustion? Calculer le P.C. de ce gaz (inf. et sup.), ainsi que son poids spécifique.

4. — Un gramme de benzène C_6H_6 dégage en brûlant ~10 Kcal (H_2Oliq). Les chaleurs de formation du CO_2 et de H_2O étant connues, calculer la chaleur de combustion du benzène ainsi que son P.C. et sa chaleur de formation.

5. — Soit l'équation $C+H_2O = CO+H_2$. Calculer la chaleur de cette réaction, la chaleur de formation de la vapeur d'eau ainsi que celle de CO étant connues. Calculer la chaleur de combustion du mélange gazeux obtenu ainsi que son P.C. inf. et sup.

6. — On introduit dans un eudiomètre 20 cm³ d'un mélange d'hydrogène, de méthane et d'éthylène C_2H_4. On ajoute 60 cm³ d'oxygène. Après la combustion, le résidu gazeux est de 42 cm³, dont 26 cm³ sont absorbés par la potasse (CO_2). Quelle est la composition du mélange initial?

7. — On recueille un volume de 1 m³ de gaz (composé de CO_2, CO et H_2) en faisant passer de la vapeur d'eau sur du carbone chauffé au rouge. On constate qu'il faut 400 l d'oxygène pour le brûler entièrement. Quelle est la composition du mélange gazeux initial?

8. — On brûle du méthane et on recueille 3,230 g d'eau. La chaleur dégagée est de 19,2 Kcal. Déduire de ces données la chaleur de formation du méthane.

9. — Etablir l'équation générale de combustion des hydrocarbures de la série éthylénique (voir p. 273, ex. 3 c).

10. — Même question pour les alcools saturés de la série grasse (voir p. 300).

11. — Que renferment les gaz de combustion d'un calorifère?

12. — Sur le fond d'une casserole, 6 g de carbone se sont déposés. Quelle quantité de chaleur a-t-on perdue?

13. — La Chaleur de combustion sup. de $C_{12}H_{22}O_{11}$ est de 1350 Kcal, calculez la chaleur de formation de ce sucre.

Réponses. (Consulter tableau page 346).

1. — Un kg de coke renferme 900 g de C

$$\begin{matrix} 12\text{ g} & & 94\text{ Kcal} \\ C+O_2 & = & CO_2+94\text{ Kcal} \\ 900\text{ g} & & x\text{ Kcal} \end{matrix} \qquad x = \mathbf{7050\ Kcal}$$

2. — $H_2+\frac{1}{2}O_2 = H_2O+69$ Kcal $\qquad 3.69 = \mathbf{207\ Kcal}$

3. — Un mètre cube de gaz renferme: 500 l de H_2, 300 l de CH_4, 100 l CO et 100 l de N_2. Il est question dans ce problème d'un mélange, il faut donc établir une équation de combustion pour chaque constituant.

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = H_2O + 69\ \text{Kcal}$$
$$CO + \tfrac{1}{2}\,O_2 = CO_2 + 68\ \text{Kcal}$$
$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O + 213\ \text{Kcal.}$$

Ces équations montrent que pour brûler:

500 l de H_2 il faut 250 l de O_2
100 l de CO il faut 50 l de O_2 et qu'on obtient 100 l de CO_2
300 l de CH_4 il faut 600 l de O_2 et qu'on obtient 300 l de CO_2
900 l de O_2 soit **4500 l d'air** et **400 l de CO_2.**

P.C. sup. — Les équations thermochimiques ci-dessus nous permettent d'écrire que:

22,4 l de H_2 dégagent en brûlant 69 Kcal (H_2O liq.)
22,4 l de CH_4 dégagent en brûlant 213 Kcal (H_2O liq.)
22,4 l de CO dégagent en brûlant 68 Kcal

et ainsi:

500 l de H_2 dégagent 1540 Kcal
100 l de CO dégagent 304 Kcal
300 l de CH_4 dégagent 2852 Kcal
P.C. sup. = 4696 Kcal

On trouve le P.C. inf. en remplaçant dans les calculs 69 Kcal par 58 Kcal et 213 Kcal par 191 Kcal
On obtient: **P.C. inf. = 4157 Kcal**

Poids spécifique. — On calcule par exemple le poids d'un mètre cube de gaz et on divise le résultat par 1000.

Poids de 500 l de H_2 = 45 g
Poids de 300 l de CH_4 = 214 g
Poids de 100 l de CO = 125 g
Poids de 100 l de N_2 = 125 g
509 g

Ps = 0,509 g/l

4. — La Mol de C_6H_6 = 78 g. La chaleur de combustion de C_6H_6 = 78.10 = **780 Kcal.**

$$C_6H_6 + 7\tfrac{1}{2}\,O_2 = 6\,CO_2 + 3\,H_2O_{liq} + 780\ \text{Kcal}$$

P.C. sup. = 10.000 Kcal.

En appliquant la règle de Hess, on obtient la chaleur de formation du benzène.

$$q = s - r$$
$$780 = (6 \cdot 94 + 3 \cdot 69) - x \qquad x \cong -9\ \textbf{Kcal.}$$

5. — La chaleur de réaction = $s - r = 26 - 58 = -32$ **Kcal** elle est donc endothermique.

L'équation de combustion du gaz à l'eau ($H_2 + CO$) s'écrit:

$$CO + H_2 + O_2 = CO_2 + H_2O + x$$
$$x = s - r = 94 + 69 - 26 = 137\ \text{Kcal}$$ chaleur de combustion

ainsi 44,8 l de gaz à l'eau dégagent en brûlant 137 Kcal
1000 l de gaz à l'eau dégagent en brûlant y Kcal

y = 3058 Kcal P.C. sup.

On obtiendra le P.C. inf. en prenant pour chaleur de formation de l'eau 58 Kcal au lieu de 69 Kcal

P.C. inf. = 2813 Kcal.

6. — Soit x cm³ le volume de H_2
Soit y cm³ le volume de CH_4
Soit z cm³ le volume de C_2H_4 $\quad x+y+z = 20$ cm³.

Il s'agit d'établir les équations de combustion du mélange gazeux

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$
$CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O$
$C_2H_4 + 3 O_2 = 2 CO_2 + 2 H_2O$

Le volume d'oxygène ayant participé aux réactions est de $60-(42-26) = 44$ cm³

$$\frac{x}{2} + 2y + 3z = 44$$

Le volume de gaz carbonique formé est de 26 cm³

$$y + 2z = 26$$

La résolution de ces équations donne:

x = 4 cm³ d'hydrogène
y = 6 cm³ de CH_4
z = 10 cm³ de C_2H_4.

7. — Dans cette opération, deux réactions distinctes se manifestent:

$$C + H_2O = \overset{x}{CO} + \overset{x}{H_2}$$
$$C + 2 H_2O = \overset{y}{CO_2} + \overset{2y}{2 H_2}$$

Soit x le volume de CO formé et y celui de CO_2.
Le volume total de H_2 est donc (x + 2 y).

Ecrivons les équations de combustion des gaz obtenus:

$$\overset{x}{CO} + \overset{x}{H_2} + \overset{x}{O_2} = \overset{x}{CO_2} + H_2O \quad \text{et} \quad \overset{y}{CO_2} + 2\overset{2y}{H_2} + \overset{y}{O_2} = \overset{y}{CO_2} + 2 H_2O.$$

Elles nous permettent d'écrire:

2 x + 3 y = 1000 l (volume du mélange gazeux initial)
x + y = 400 l (volume d'oxygène nécessaire à la combustion du mélange gazeux).
x = 200 l
y = 200 l

Le volume gazeux initial était donc composé de **200 l de CO, de 200 l de CO_2 et de 600 l d'hydrogène.**

8. —

$$\underset{3,230 \text{ g}}{CH_4} + 2 O_2 = CO_2 + \underset{19,2 \text{ Kcal}}{2 H_2O} + \underset{x \text{ Kcal}}{q}$$

x = 213 Kcal chaleur de combustion du CH_4

D'autre part $q = s - r$

$213 = (94 + 2 \cdot 69) - y$

d'où y = **19 Kcal** chaleur de formation du CH_4.

9. — $C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 = n\,CO_2 + n\,H_2O$.

10. — $C_nH_{2n+2}O + \frac{3n}{2} O_2 = n\,CO_2 + (n+1)H_2O$.

11. — Principalement de la vapeur d'eau, du CO_2 et du CO.

12. — $C + O_2 = CO_2 + 94$ Kcal **R: 47 Kcal.**

13. — $1350 = 11.69 + 12.94 - x$ $x = 537$ Kcal.

Remarque. — Une grande partie de l'énergie provient des charbons (fossilisation des végétaux et des pétroles) issus de microorganismes marins. Ces combustibles se sont formés au cours de millions d'années. Cette énergie est donc non renouvelable.

Comme unité d'énergie on utilise parfois l'unité houille (U.H.), énergie renfermée par une tonne de ce combustible

1 U.H. $\rightarrow 7.10^6$ Kcal $\rightarrow \sim 3.10^7$ joules

DEUXIÈME PARTIE

Chimie minérale descriptive

CHAPITRE 10

CHIMIE DESCRIPTIVE

10.1. Introduction.

Les progrès de la chimie ne permettent plus de s'appesantir comme on le faisait autrefois sur la chimie descriptive.

La connaissance des bases fondamentales, des propriétés générales de la matière, celle du comportement des atomes et des molécules dans divers milieux passent avant la description systématique des éléments et de leurs composés, c'est pourquoi nous avons réduit cette partie au strict minimum.

Nous décrirons tout d'abord deux éléments très répandus dans la nature, aux propriétés particulières: l'hydrogène et l'oxygène et leur produit de réaction: H_2O, puis nous présenterons un certain nombre de tableaux, où les éléments sont groupés par famille et dans lesquels nous donnons des valeurs numériques de base, telles que l'électronégativité, les potentiels redox et d'ionisation, etc., à partir desquelles on peut déduire un grand nombre de propriétés chimiques. Nous avons ensuite montré le parti que l'on peut tirer de ces renseignements.

Aux lecteurs de faire cette recherche d'une manière plus systématique pour d'autres tableaux.

Pour chaque famille, nous avons également donné quelques propriétés et réactions caractéristiques d'un élément représentatif.

10.2. Hydrogène.

Atome H, Molécule H_2, Electro-négativité: 2,1

10.2.1. Caractéristiques.

Est généralement sous forme moléculaire car

$$2\,H \rightarrow H_2 + 103 \text{ Kcal.}$$

La dissociation d'une molécule en ses atomes exige donc beaucoup d'énergie.

Potentiel d'ionisation	$H_{(g)} \rightarrow H^+_{(g)} + e - 313$ Kcal
Affinité électronique	$H_{(g)} + e \rightarrow H^-_{(g)} + 16{,}4$ Kcal
Chaleur d'hydratation des ions gazeux	$H^+_{(g)} + 2\,H_2O \rightarrow H(H_2O)^+_n + 256$ Kcal

Quant aux propriétés du proton hydraté H_3O^+, v. chap. 5.

10.2.2. Etat naturel.

Rarement à l'état libre. Constituant de H_2O et de tous les composés organiques, parmi lesquels les plantes, les animaux, les pétroles.

10.2.3. Isotopes.

Il y a 3 isotopes de l'hydrogène: ^1_1H, ^2_1H, ^3_1H. Le dernier est le tritium; c'est le seul hydrogène radioactif. Emetteur de β (v. 11.4), il peut donc servir de traceur de cet élément et joue de ce fait un rôle fondamental dans la recherche organique et biologique car il est ainsi possible de suivre au moyen d'un compteur, le métabolisme de l'hydrogène dans les réactions.

10.2.4. Potentiel redox.

Dans les réactions courantes intervient essentiellement le couple H^+/H_2 dont le potentiel $E_0 = 0$ volt par convention. Le potentiel de tous les autres couples est donné par rapport à ce potentiel.

Théoriquement, les oxydants de tous les couples dont le potentiel $E > 0$ V. sont réduits par H_2:

$$\underset{\text{réducteur}}{H_2} + \underset{\text{oxydant}}{Cl_2} \rightarrow 2\,HCl$$

$$\underset{\text{réducteur}}{2\,H_2} + \underset{\text{oxydant}}{O_2} \rightarrow 2\,H_2O$$

Les réducteurs de tous les couples dont le potentiel $E < 0$ V. sont oxydés par H^+:

$$\underset{\text{réducteur}}{Zn} + \underset{\text{oxydant}}{2\,H^+} \rightarrow \underset{\text{oxydé}}{Zn^{+2}} + \underset{\text{réduit}}{H_2} \qquad \text{(préparation de } H_2 \text{ au labo)} \qquad (1)$$

10.2.5. Préparations industrielles.

On part de la substance la moins coûteuse, c'est-à-dire H_2O dans laquelle le N.O. de l'hydrogène est 1+ ; pour obtenir H et H_2, c'est-à-dire un N.O. = 0, il faut un réducteur bon marché: on utilise le fer ou le carbone.

a) $3\,Fe + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2$

b) $C + H_2O \rightarrow \underbrace{CO + H_2}$

mélange qu'on désigne sous le nom de gaz à l'eau, à séparer si on veut H_2 seul

c) Electrolyse (v. 7.10.1).

d) au laboratoire (v. ci-dessus (1)).

10.2.6. Exercices et problèmes sur l'hydrogène.

1. — Mécanisme de la réaction entre Zn et HCl.
Est-elle quantitative?
Quel volume de H_2 obtient-on en partant de 130,7 g de zinc?
Que se passerait-il avec: H_2SO_4, $HClO_4$, au lieu de HCl?

2. — L'acide chlorhydrique (HCl) peut-il dissoudre l'or métallique?

3. — Quels sont les N.O. des éléments de l'équation **a)**, dans 10.2.5?

4. — Quel poids de carbone (C) faut-il pour préparer 44,8 l de gaz à l'eau?

5. — Pour quelle raison représente-t-on le proton en solution tantôt par H^+, H_3O^+ ou $H(H_2O)_n^+$?

6. — Le tritium se désintègre par émission de β^-. Pourquoi? Quelle est la particule qui en résulte?

7. — Quelle est la masse spécifique du tritium?

Réponses aux problèmes sur l'hydrogène.

1. — $\underset{\text{réducteur}}{Zn} + \underset{\text{oxydant}}{2\,H^+} + 2\,Cl^- \longrightarrow Zn^{++} + 2\,Cl^- + \nearrow H_2$

c'est donc une oxydo-réduction.

Elle est quantitative car $E_o^{Zn} = -0{,}76$ V. et $E_o^{H} = 0{,}00$ V. } très grande différence de potentiel

De plus, l'équilibre est déplacé vers la droite par le départ de $\nearrow H_2$ qui est un gaz.

Volume $H_2 = 2 \cdot 22{,}4$ l.

L'équation ci-dessus montre que seul H^+ de HCl entre en réaction; Cl^- ne joue donc aucun rôle, HCl peut donc être remplacé par H_2SO_4, $HClO_4$, ...

2. — Non, car $E_0^{Au} = 1{,}68$ V et $E_0^{H} = 0{,}00$ V.

3. — Premier membre Fe(O), H (1+), O (2−).
Deuxième membre Fe (2+ et 3+), H_2(O)etO(2−).

4. — 12 g de C. (équation **b**, 10.2.5).

5. — Il n'y a aucune différence; on simplifie l'écriture quand c'est possible. La formule exacte est $H(H_2O)_n^+$.

6. — Le tritium ${}_1^3H$ renferme, dans son noyau un excès de neutrons (v. 11.6).

${}_1^3H \rightarrow {}_2^3He + \beta^-$ Il se forme donc un noyau d'hélium composé de 2 protons et de 1 neutron.

7. — $PS = \dfrac{6}{22{,}4} = 0{,}27$ g/l

Car le tritium, comme H_2 est sous forme moléculaire (${}_1^3H_2$).

10.3. Oxygène.

Atome O, Molécule O_2, Electronégativité 3,5.

10.3.1. Caractéristiques.

Est généralement sous forme moléculaire O_2 (rarement O_3), car $2\,O \rightarrow O_2 + 118$ Kcal. $\triangle H = -118$ Kcal/mol.

La dissociation de la molécule en atomes exige donc beaucoup d'énergie.

Potentiel d'ionisation $O_{(g)} \rightarrow O^+_{(g)} + e - 314$ Kcal
$\triangle H = 314$ Kcal/mol

Affinité électronique $O_{(g)} + e \rightarrow O^-_{(g)} + 34$ Kcal
$\triangle H = -34$ Kcal/mol

Affinité électronique (pour 2 électrons) $O_{(g)} + 2\,e \rightarrow O^{--}_{(g)} - 168$ Kcal
$\triangle H = +168$ Kcal/mol

10.3.2. Etat naturel.

Combiné dans les eaux, plantes, animaux, etc.

Constituant de la plus grande partie des composés organiques (sauf les hydrocarbures), il constitue les 20 % en volume de l'atmosphère.

10.3.3. Potentiel redox.

L'oxygène O et O_2 sont des oxydants dont $E_0 = 1{,}23$ V. Les êtres vivants sont pour la plupart plongés dans cette atmosphère oxydante qui permet la respiration et les oxydations cellulaires. Un homme consomme environ 600 g d'oxygène par jour. Les métaux dont le potentiel redox est inférieur à celui de l'oxygène sont oxydés (Fe_2O_3 rouille, ZnO, Al_2O_3, $CuCO_3$).

Toutes les combustions sont alimentées par l'oxygène de l'air.

10.3.4. Préparation.

Par liquéfaction de l'air, puis distillation fractionnée:

O_2 PE = $-183°$ C $\quad$ N_2 PE = $-190°$ C.

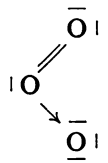
Par électrolyse de l'eau (v. tableau 7.10.1).

10.3.5. Combinaison.

L'oxygène a un N.O. de 2− dans la plupart des composés ($CaCO_3$, H_2O, OH^-, H_3O^+ ...).

Dans certains cas, il forme des peroxydes avec le N.O. = 1−, par exemple l'eau oxygénée, H_2O_2, ou le peroxyde de Na: Na_2O_2. Ces composés sont très oxydants, car ils libèrent de l'oxygène naissant (N.O. = 0), ils sont peu stables.

L'ozone O_3 est une forme allotropique de l'oxygène, il se forme dans l'effluve électrique ou au cours des orages. Il a une structure un peu particulière:



Se trouve dans la h[t] atmosphère, où il filtre les U.V. dangereux.

10.3.6. Radiochimie.

Il existe dans la nature 3 isotopes ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O. La fraction isotopique des deux derniers est très faible (0,037 % et 0,204 %). Les isotopes radioactifs sont inutilisables le plus souvent, leur période allant de 2 min pour ^{15}O à 14 sec pour ^{20}O.

10.3.7. Exercices sur l'oxygène et ses composés.

1. — Quelle est la masse spécifique de O_2?

2. — Par oxydation de l'acide chlorhydrique (HCl) au moyen de l'oxygène (O_2), on obtient du chlore (Cl_2).
Etablir l'équation et l'expliquer.

3. — On prépare l'oxygène au laboratoire en chauffant le perchlorate de potassium.
Etablir l'équation et l'expliquer.

4. — Que faire pour avoir O au lieu de O_2?

5. — L'eau oxygénée est en général oxydante, mais peut-elle être aussi réductrice? Pourquoi?

6. — Etablir l'équation de décomposition de H_2O_2 en H_2O et O_2.

7. — Donner quelques formules de H_2O (en tenant compte des isotopes).

Réponses aux questions sur l'oxygène.

1. — Voir 2.5.3.

$\frac{32}{22,4} = 1,43$ g/l.

2. — On a deux couples redox Cl_2/Cl^-, H_2O/O_2.

$$\left.\begin{array}{r} 4\,Cl^- \leftrightarrows 2\,Cl_2 + 4\,e \\ O_2 + 4\,H^+ + 4\,e \leftrightarrows 2\,H_2O \end{array}\right\} \; 4\,Cl^- + 4\,H^+ + O_2 = 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

C'est une oxydo-réduction entre le chlorure qui est oxydé en Cl_2 et l'oxygène qui est réduit en O^{--}.

3. — $KClO_3 \rightarrow KCl + \frac{3}{2} O_2$

C'est une réaction redox qui se produit à l'intérieur de la molécule $KClO_3$, entre:

3 oxygènes (réducteur) qui passent de 2− à 0 et
1 chlore (oxydant) qui passe de 5+ à 1−.

4. — Elever considérablement la température pour favoriser l'équilibre (voir 10.3.1):

$$O_2 \rightarrow 2\,O - 118 \text{ Kcal.}$$

5. — Dans H_2O_2, le N.O. de l'oxygène est 1−; lorsqu'il perd un électron, il passe à l'oxygène atomique O dont le N.O. est nul. Comme il donne, dans ces conditions, un électron, il est réducteur $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2e$

6. — $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$.

On a une véritable réaction redox avec deux couples H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2, c'est une dismutation.

L'un des atomes d'oxygène de H_2O_2 prend le nombre d'oxydation O, l'autre celui de 2− (dans H_2O).

7. — Il y en a beaucoup, par ex.:

$$H_2{}^{16}O,\; H_2{}^{17}O,\; D_2{}^{16}O,\; D_2{}^{18}O,\; DT^{18}O \ldots$$

10.4. EAU — H_2O.

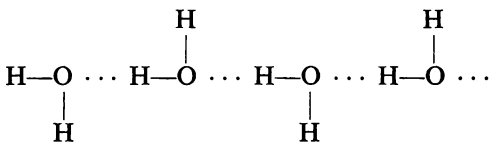
10.4.1. Généralités.

Très répandue dans la nature (lac, rivière, mer, atmosphère...). Les eaux naturelles renferment des sels plus ou moins dissociés Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, SO_4^{--}, CO_3H^{-}, Cl^{-}, NH_3, NO_3^{-} ..., de l'oxygène (O_2) dissous et des matières organiques. Elles sont le plus souvent fortement polluées: pepticides, engrais, insecticides, Pb^{++}, Hg^{++}.

Etant donnés les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, il y a beaucoup de sortes de H_2O différents, mais H_2O avec $^{1}_{1}H$ et $^{16}_{8}O$ est en très grand excès.

L'eau est une molécule polaire (v. 4.11.1) donc susceptible de former des complexes avec les ions (eau d'hydratation).

L'eau est un liquide présentant beaucoup de propriétés remarquables par le fait que les molécules se lient entre elles par des valences un peu particulières: **les ponts d'hydrogène** ... avec les doublets de valence libres de l'oxygène, ce qui fait qu'elle augmente de volume lors de la formation de la glace et que sa densité est maximum à 3,98° C.



Ces liaisons hydrogène sont plus faibles que celles décrites en 2.7.

L'eau a des propriétés **acide-base**, l'eau a des propriétés **redox**, l'eau est un **complexant** (voir 4.11.1. b, c, a).

L'eau est très faiblement dissociée $2\,H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + OH^-$ $[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$.

Elle renferme donc trois particules: H_3O^+, OH^- et H_2O. Cette dernière en très grand excès (v. 4.11.1. b).

L'eau est à l'origine de phénomènes d'hydratation.

L'eau existe sous forme { d'eau de **cristallisation** dans les cristaux $CuSO_4.5\,H_2O$, $MgCl_2.6\,H_2O$, $Na_2CO_3.10\,H_2O$; d'eau d'**adsorption** (humidité), etc.

L'eau est un hydrolysant (v. 4.11.1. d).

$PCl_3 + 3\,H_2O \rightarrow P(OH)_3 + 3\,HCl$

L'eau est un bon solvant des sels, des acides et des bases de la chimie minérale. Les ions y sont solubles, ce qui n'est pas le cas dans les solvants organiques à faible constante diélectrique tels que CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6. Dans H_2O_2 (eau oxygène, NO – 1 H – O – O – H).

Eau lourde. — En 1932, la découverte de l'eau lourde par Urey, Brickwedde et Murphy a apporté une confirmation éclatante de l'existence des isotopes. Une électrolyse prolongée de l'eau, permet d'obtenir une eau résiduelle renfermant une assez grande quantité de molécules d'eau de masse moléculaire 20 au lieu de 18. Cette eau lourde (D_2O) est en effet plus difficile à décomposer par le courant électrique et est constituée d'un atome d'oxygène et de deux atomes de deutérium. Elle possède des propriétés qui diffèrent sensiblement de celles de l'eau (H_2O).

	Eau lourde	**Eau normale**
Densité	1,106	1,000
Point de fusion	+3,8°	0°
Point d'ébullition	+101,4°	+100°
Max. de densité	+11,6°	+4°
Masse moléculaire	20	18

10.4.2. Problèmes et exercices.

1. — La réaction du Fe sur H_2O (voir 10.2.5) est-elle une hydrolyse? une hydratation?

2. — La réaction de NH_3 sur H_2O est dite?

3. — Lorsqu'on oxyde l'eau, quelle est la particule qui participe à la réaction, et lors de la réduction de l'eau?

4. — Quelle est la concentration molaire approximative de l'eau 1 kg $\cong$ 1 litre d'eau?

5. — Que se passe-t-il lorsqu'on introduit de l'acétate d'ammonium dans l'eau?

Réponses.

1. — Non et non. C'est une réaction redox.

2. — $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

C'est une hydrolyse.

3. — $O^{--} \rightarrow O + 2\,e$, $H^+ + e \rightarrow H$

4. — $\frac{1000}{18} \cong 55{,}5$ Mol/l.

5. — $CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$

$CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrow CH_3COOH$

$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$

selon le pH.

10.5. Métaux alcalins (G.I A)

	Lithium	Sodium	Potassium	Rubidium	Caesium
Symbole — Z	Li 3	Na 11	K 19	Rb 37	Cs 55
Masse atomique	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,905
Electron de valence	$2\,s^1$	$3\,s^1$	$4\,s^1$	$5\,s^1$	$6\,s^1$
Valence	1	1	1	1	1
Electronégativité	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Potentiel d'ionisation	5,4 eV	5,1 eV	4,3 eV	4,2 eV	3,9 eV
Potentiel redox E_0	−3,03 V	−2,70 V	−2,92 V	−2,99 V	
Rayon atome	1,23 Å [1])	1,57 Å	2,03 Å	2,16 Å	2,35 Å
Rayon ion	0,68 Å	0,98 Å	1,33 Å	1,48 Å	1,67 Å
Masse spécifique	0,54 g/cm³	0,97 g/cm³	0,86 g/cm³	1,53 g/cm³	1,87 g/cm³
Température fusion	180°	98°	63°	39°	28°
Température ébullition	1330°	889°	757°	701°	685°
Isotopes naturels	^{6}Li, ^{7}Li	^{23}Na	^{39}K, ^{40}K*, ^{41}K	^{85}Rb, ^{87}Rb*	^{133}Cs
Principaux isotopes artificiels	^{8}Li*, ^{9}Li*	^{22}Na*, ^{24}Na*	^{38}K*, ^{42}K*, ^{43}K*	^{83}Rb*, ^{88}Rb*	^{132}Cs*, ^{136}Cs*

Remarque: Nous avons laissé de côté le Francium, élément radioactif peu important.

Les isotopes marqués d'un * sont radioactifs.

La très faible *électronégativité* (la plus faible de toutes les familles) indique que les atomes ont fortement tendance à donner leur électron $n\,s^1$ pour former des ions (Li^+, Na^+, ...). Il en résulte un *potentiel d'ionisation* très faible, c'est ainsi que, même les rayons lumineux arrachent l'électron $n\,s^1$ du potassium ou du caesium, d'où l'emploi de ces métaux dans certaines cellules photoélectriques.

Le *potentiel redox* très faible en fait des réducteurs extrêmement énergiques. Ils réduisent, par ex., l'hydrogène H^+ de l'eau: $2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+ + 2\,OH^- + H_2$. Ces métaux s'oxydent donc très facilement. A l'air sec, ils se recouvrent d'une couche d'oxyde (Na_2O, K_2O, ...), ce qui fait disparaître leur éclat métallique; à l'air humide, ils donnent des hydroxydes et des carbonates il faut donc les conserver dans le pétrole.

[1]) 1 Å = 10^{-8} cm.

Leurs sels sont ioniques et solubles dans l'eau où ils se dissocient totalement:

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{--}; \quad KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-; \quad Li_2CO_3 \rightarrow 2\,Li^+ + CO_3^{--}$$

Le *diamètre des atomes* des métaux alcalins est le plus grand de tous les éléments. Il augmente du lithium au caesium (car le nombre de couches électroniques augmente).

Leurs ions ont un diamètre plus petit, car du fait du départ de l'électron $n\,s^1$, ils ont perdu une couche électronique et de plus l'attraction du noyau se fait davantage sentir sur les électrons restants.

Les grandes dimensions de ces atomes en font des éléments à faible *densité* (Li, Na et K sont moins denses que l'eau) et à bas *point de fusion* (grande distance entre les atomes, d'où forces de cohésion faibles).

Les métaux alcalins peuvent être préparés par électrolyse des chlorures ou des hydroxydes fondus.

Le *sodium* à l'état combiné est très abondant dans la nature, aussi les emplois de ce métal et de ses dérivés sont-ils très importants.

Les sels de sodium (les plus importants des métaux alcalins)
Le NaCl, chlorure de sodium, est le produit de départ pour la préparation de tous les dérivés du sodium

Carbonate de sodium Na_2CO_3

Propriétés	Usages	Préparation
Sel blanc, cristallisé avec 10 molécules d'eau. $Na_2CO_3.10H_2O$. Formé d'un acide faible et d'une base forte, a donc des propriétés basiques.	Grande production: 3 000 000 tonnes par an. Fabrication du verre, émail, alumine, savons. Produit de nettoyage (cristal de soude).	Procédé Solvay. Matières premières: NaCl, $CaCO_3$ et charbon. Pour la **régénération de l'ammoniac**: $CaCO_3 = CaO + CO_2$; $2\,NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2\,NH_3 + H_2O$ (↓ Seul résidu inutilisable). 1) $2\,CO_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = \underbrace{2\,NH_4HCO_3}_{\text{Carbonate acide d'ammonium}}$ 2) $2\,NH_4HCO_3 + 2\,NaCl = 2\,NH_4Cl + \underbrace{2\,NaHCO_3}_{\text{Carbonate acide de sodium}}$ 3) $2\,NaHCO_3 = \boxed{Na_2CO_3} + CO_2 + H_2O$ à chaud. NH_3 n'est pas une matière première, puisque cette substance est récupérée au cours de la préparation.
Le $NaHCO_3$ carbonate acide se décompose par la chaleur. $2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$.	Produits pharmaceutiques. Poudre à lever (par dégagement de CO_2).	

Thiosulfate ou Hyposulfite de sodium $Na_2S_2O_3$

Employé en photographie car il dissout le sel d'argent. Absorbe le chlore à froid.

Sulfate de sodium Na_2SO_4

Employé en pharmacie. Les sources minérales qui contiennent ce sulfate sont purgatives.

Phosphate de sodium Na_3PO_4

Utilisé comme poudre à laver (dégraissant).

Sels de potassium KNO_3 Salpêtre utilisé dans la préparation de poudres explosives.
$KClO_3$ Chlorate de potassium — Oxydant énergique, entre dans la composition de la cheddite (explosif).

10.6. Métaux alcalino-terreux (G.II A).

	Magnésium	Calcium	Strontium	Baryum
Symbole — Z	Mg 12	Ca 20	Sr 38	Ba 56
Masse atomique	24,312	40,08	87,62	137,34
Electrons de valence	$3\,s^2$	$4\,s^2$	$5\,s^2$	$6\,s^2$
Valence	2	2	2	2
Electronégativité	1,2	1,0	1,0	0,9
Potentiel d'ionisation	7,6 eV	6,1 eV	5,7 eV	5,2 eV
Potentiel redox E_0	−2,34 V	−2,87 V	−2,89 V	−2,9 V
Rayon atome	1,36 Å	1,74 Å	1,91 Å	1,98 Å
Rayon ion	0,65 Å	0,99 Å	1,10 Å	1,29 Å
Masse spécifique	1,75 g/cm³	1,55 g/cm³	2,6 g/cm³	3,6 g/cm³
Température fusion	650°	850°	770°	704°
Température ébullition	1117°	1490°	1370°	1638°
Isotopes naturels (principaux)	^{24}Mg, ^{25}Mg, ^{26}Mg	^{40}Ca, ^{44}Ca ...	^{88}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr	^{138}Ba, ^{137}Ba ...
Isotopes artificiels (principaux)	$^{27}Mg^*$, $^{28}Mg^*$ ...	$^{41}Ca^*$, $^{45}Ca^*$ ...	$^{89}Sr^*$, $^{90}Sr^*$	$^{139}Ba^*$, $^{140}Ba^*$

10.6.1. Calcium

Calcium

Préparation	Etats naturels
Par électrolyse du chlorure de calcium ($CaCl_2$). **Propriétés** Métal très oxydable, mou, léger, d = 1,75 **Usages** Très restreints.	Pas à l'état libre. Très abondant dans les roches sédimentaires sous forme de $CaCO_3$ (carbonate de calcium): marbre, craie, calcaire. $CaH_2(CO_3)_2$ carbonate acide de calcium en solution dans les eaux. $Ca_3(PO_4)_2$ phosphate de calcium au Maroc, en Algérie et Tunisie. Le gypse est un sulfate de formule $CaSO_4.2\,H_2O$ (par cuisson donne le plâtre). Le calcium est un constituant de l'organisme animal (squelette, dents, coquillages).

Composés du calcium

Oxyde de calcium (CaO)
(chaux vive)

Très avide d'eau, la chaux vive s'hydrate dans l'air
$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$
(utilisé comme desséchant).

La chaux fixe le CO_2
$CaO + CO_2 = CaCO_3$.

On prépare la chaux vive dans un four à chaux
$CaCO_3 = CaO + CO_2$
à 1000°.

Hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$)
(chaux éteinte)

La chaux vive est éteinte par l'eau
$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$.

L'hydroxyde de calcium fixe le CO_2
$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$.

Cette réaction permet d'employer la chaux délayée dans l'eau (lait de chaux) pour le blanchiment des murs, la carbonatation à l'air donnant un enduit adhérent.

$Ca(OH)_2$ + eau + + sable = mortier
(durcit par carbonatation à l'air).

Le $Ca(OH)_2$ utilisé comme hydroxyde (bon marché).

Carbonate de calcium ($CaCO_3$)

Décomposé par la chaleur, attaqué par les acides:
$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$.

Le $CaCO_3$ est insoluble dans l'eau.

Le $CaH_2(CO_3)_2$, bicarbonate de calcium (ou carbonate acide de calcium) est soluble dans l'eau.

Par élévation de la température, le bicarbonate se transforme en carbonate qui précipite.
$CaH_2(CO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$.

Cette réaction est à l'origine des dépôts calcaires dans les chaudières et des formations de stalactites.

10.7. Groupe du carbone (G.IV A).

	Carbone	Silicium	Germanium	Etain	Plomb
Symbole — Z	C 6	Si 14	Ge 32	Sn 50	Pb 82
Masse atomique	12,01115	28,086	72,59	118,69	207,19
Electrons de valence	$2\,s^2\,2\,p^2$	$3\,s^2\,3\,p^2$	$4\,s^2\,4\,p^2$	$5\,s^2\,5\,p^2$	$6\,s^2\,6\,p^2$
Valences	2-4	4	4	2-4	2-4
Electronégativité	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Potentiel d'ionisation	11,3 eV	8,2 eV	8,1 eV	7,3 eV	7,4 eV
Potentiel redox E_o				Sn^{++}/Sn — 0,14 V	Pb^{++}/Pb — 0,13 V
Rayon atome	0,77 Å	1,17 Å	1,22 Å	1,40 Å	1,46 Å
Rayon ion	C^{-4} 2,6 Å	Si^{+4} 0,38 Å	Ge^{+4} 0,53 Å	Sn^{+4} 0,71 Å	Pb^{+4} 0,81 Å
Masse spécifique	diamant 3,51 g/cm³ graphite 2,26 g/cm³	2,4 g/cm³	5,36 g/cm³	5,75 — 7,31 g/cm³	11,34 g/cm³
Température fusion	diamant 4500°	1410°	938°	232°	327°
Température ébullition		2675° (?)	2825° (?)	2687°	1750°
Isotopes naturels (principaux)	^{12}C, ^{13}C, ^{14}C	^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si	^{74}Ge, ^{72}Ge, ^{70}Ge	^{120}Sn, ^{118}Sn, ^{116}Sn	^{208}Pb, ^{207}Pb, ^{206}Pb
Isotopes artificiels (principaux)	$^{14}C^*$, $^{11}C^*$	$^{31}Si^*$	$^{71}Ge^*$, $^{75}Ge^*$	$^{121}Sn^*$, $^{123}Sn^*$	$^{209}Pb^*$

Dans ce groupe, seuls les trois derniers sont des métaux.

Pour tous, la valence de 4 est obtenue par hybridation des électrons de valence (état activé) en $n\,s^1$, $n\,p^3$, d'où formation de covalences.

En général, le carbone (et le silicium) se distingue des autres éléments du groupe à cause de ses faibles dimensions, de son électronégativité élevée et de l'absence d'orbitales d. De ce fait, il est capable de former des chaînes (cf. chimie organique et les silanes).

Avec l'augmentation de la masse atomique, la valence 2 tend à prendre plus d'importance que la valence 4 et le caractère ionique des liaisons croît. A ce fait est liée une évolution de la stabilité des états d'oxydation 2+ et 4+, c'est ainsi que l'on passe du germanium où l'état 4+ est stable et l'état 2+ fortement réducteur, au plomb où l'état 2+ est stable et l'état 4+ fortement oxydant.

10.7.1. Dioxyde de carbone ou

Anhydride carbonique (ou gaz carbonique): CO_2

Obtention :	Par calcination du calcaire à 1000°	$CaCO_3 = CaO + CO_2$
Propriétés physiques :	Gaz incolore, à odeur piquante Facilement liquéfiable Densité élevée Se solidifie facilement	 Glace sèche
Propriétés chimiques :	Très stable	Il n'entretient ni la combustion, ni la respiration
	Réagit avec l'eau $CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$	Eaux gazeuses
	Réagit avec l'hydroxyde de potassium $CO_2 + 2\,KOH = K_2CO_3 + H_2O$	Fixation du CO_2 (analyses, sous-marins)

Monoxyde de carbone: CO

Obtention :	Par réduction du CO_2 par le carbone à 1000° Par réduction de la vapeur d'eau par le carbone (gaz à l'eau, v. 10.2.5) Produit de la combustion incomplète du carbone	$CO_2 + C = 2\,CO$ $C + H_2O = CO + H_2$ $2\,C + O_2 = 2\,CO$
Propriétés physiques :	Gaz i, i, i. Difficilement liquéfiable	
Propriétés chimiques :	Instable, à cause de sa valence 2	
	Très actif, peut former de nombreux composés d'addition:	
	$CO + Cl_2 = COCl_2$ (phosgène)	Gaz asphyxiant
	CO + hémoglobine → carboxyhémoglobine	Toxique
	Combustible: $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$	Gaz de ville (10% de CO)
	Réducteur	Hauts fourneaux
	Donne un mélange explosif avec l'air	

10.7.2. Silicium et Composés

Silicium — Si.

Tétravalent. Elément le plus répandu après l'oxygène, 26% à la surface de la terre. Ne se trouve pas à l'état libre. On le rencontre sous forme de silice (SiO_2 anhydride silicique) et de silicates. On l'obtient par réduction de SiO_2 par le magnésium $2\,Mg + SiO_2 = 2\,MgO + Si$. Donne des combinaisons en chaîne: **les silanes.**

Anhydride silicique (silice) SiO_2

Préparation	Etats naturels	Propriétés physiques	Usages	Propriétés chimiques
On obtient au four électrique une silice transparente.	A l'état **amorphe,** anhydre ou hydraté. A l'état cristallisé: sous les noms de: quartz (incolore), améthyste (violet).	Très dur → Opaque ou transparent. Laisse passer les rayons ultraviolets. Très faible coefficient de dilatation. Difficilement fusible (vers 1700°).	Abrasif. Instruments d'optique. Matériel de laboratoire.	Grande inertie chimique, attaqué par les alcalis $2\,NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$, par HF $4\,HF + SiO_2 = SiF_4 + 2\,H_2O$. A haute température avec le carbone, donne un composé très dur: le carborandum (SiC) $SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO$. Donne un grand nombre d'acides siliciques et de silicates, par exemple H_2SiO_3, acide métasilicique; H_2SiO_4, acide orthosilicique.

Silicates

Dans la nature, les silicates ont une grande importance en tant que constituants de l'écorce terrestre. On les trouve, en effet, sous de multiples formes:

le silicate d'aluminium: argile, kaolin,
le silicate d'Al, de K, de Na: feldspath,
le silicate d'Al, de Fe et de Mg: mica, etc.

10.8. Groupe de l'azote (G.V A).

	Azote	Phosphore	Arsenic	Antimoine	Bismuth
Symbole — Z	N 7	P 15	As 33	Sb 51	Bi 83
Masse atomique	14,0067	30,9738	74,9216	121,75	208,980
Electrons de valence	$2\,s^2\,2\,p^3$	$3\,s^2\,3\,p^3$	$4\,s^2\,4\,p^3$	$5\,s^2\,5\,p^3$	$6\,s^2\,6\,p^3$
Valences	3-5	3-5	3-5	3-5	3-5
Electronégativité	3,0	2,1	2,0	1,8	1,8
Potentiel d'ionisation	14,6 eV	11,0 eV	10,0 eV	8,6 eV	8,0 eV
Rayon atome	0,74 Å	1,10 Å	1,21 Å	1,41 Å	1,52 Å
Rayon ion	N^{-3} 1,71 Å N^{+5} 0,11 Å	P^{-3} 2,12 Å P^{+5} 0,34 Å	As^{-3} 2,22 Å As^{+5} 0,47 Å	Sb^{-3} 2,45 Å Sb^{+5} 0,55 Å	Bi^{+5} 0,74 Å
Masse spécifique	1,25 g/l	2,34 g/cm³	5,73 g/cm³	6,68 g/cm³	9,78 g/cm³
Température fusion	−210°	44°	vers 817°	631°	271°
Température ébullition	−196°				1560°
Isotopes naturels	^{14}N, ^{15}N	^{31}P	^{75}As	^{121}Sb, ^{123}Sb	^{209}Bi
Isotopes artificiels (principaux)	^{13}N*, ^{16}N*	^{32}P*, ^{33}P*	^{76}As*	^{122}Sb*, ^{124}Sb*	^{208}Bi*, ^{210}Bi*

La valeur élevée des potentiels d'ionisation empêche la formation de ions (sauf pour Sb^{+3}, Bi^{+3} et N^{-3}). Il se forme donc des liaisons covalentes dans la majorité des cas.

A l'intérieur du groupe, on peut noter une augmentation du caractère métallique avec l'augmentation du numéro atomique: N et P sont de vrais non métaux; As et Sb présentent parfois un caractère métallique; quant au Bi, c'est un métal.

L'azote se distingue des autres éléments du groupe.

10.8.1. Azote

Préparations	Etats naturels	Propriétés physiques et chimiques	Usages
Industrie: I. Distillation de l'air liquide: on obtient de l'azote atmosphérique qui contient une partie des gaz rares de l'air. II. On élimine l'oxygène de l'air par combustion $C+O_2+4\,N_2 = CO_2+4\,N_2$. On élimine le CO_2 du mélange $CO_2+4\,N_2$ par liquéfaction, le CO_2 étant un gaz facilement liquéfiable. **Laboratoire:** Par décomposition à chaud du nitrite d'ammonium $NH_4NO_2 = N_2+2\,H_2O$. On obtient ainsi de l'azote chimiquement pur.	**Etat libre:** Dans l'atmosphère ($^4/_5$ N_2 en vol.).	Gaz, i, i, i. Se liquéfie à —196°. Légèrement soluble dans l'eau. →	Modère les combustions et la respiration.
	Etats combinés: En traces dans l'atmosphère sous forme d'ammoniac NH_3 et d'acide nitrique HNO_3. Ils se forment au cours des orages. Au Chili on trouve le nitrate de sodium $NaNO_3$. Dans la terre arable à l'état de sels ammoniacaux et de nitrates. L'azote est un constituant essentiel de l'organisme vivant. On le trouve en particulier dans les albumines et protéines. Il se dégage sous forme de NH_3, lors de la décomposition de ces substances.	L'azote N_2 ne réagit que difficilement car la molécule est constituée de deux atomes fortement liés entre eux $N \equiv N$. Par contre l'atome d'azote (azote à l'état naissant) N est très actif. Pour transformer la molécule en atomes, il faut beaucoup d'énergie (température élevée, décharges électriques). $N_2 \rightarrow 2\,N$. A 400°, en présence d'un catalyseur et sous une pression élevée l'azote réagit avec H_2. →	Préparation de l'ammoniac. $N_2+3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$.
		Avec les métaux, l'azote peut donner des nitrures (azotures). →	Préparation des nitrures.
		L'azote réagit aussi sur le carbure de calcium CaC_2. ↘	Préparation de la cyanamide calcique (engrais). $CaC_2+N_2 = \underbrace{CaCN_2}_{\text{cyanamide calcique}}+C$
		L'azote se combine dans l'arc électrique avec l'oxygène et donne des oxydes d'azote. →	Préparation de *l'acide nitrique* $N_2+O_2 = 2\,NO$ $2\,NO+O_2 = 2\,NO_2$ $2\,NO_2+H_2O = \underbrace{HNO_2}_{\text{ac. nitreux}}+\underbrace{HNO_3}_{\text{ac. nitrique}}$

10.8.2. Composé hydrogéné de l'azote
Ammoniac NH_3

Préparations	Propriétés physiques et chimiques	Usages
Industrie: (v. aussi 4.6) I. Par synthèse à 400° avec catalyseur $N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3$. Il y a trois procédés qui diffèrent par la pression: a) procédé Haber = pression 200 atm. b) procédé Casale = pression 450 atm. c) procédé Claude = pression 1000 atm. II. A partir de la cyanamide calcique $CaCN_2 + 3\ H_2O = CaCO_3 + 2\ NH_3$. III. A partir des nitrures $2\ AlN + 3\ H_2O = Al_2O_3 + 2\ NH_3$ IV. Le NH_3 est un produit secondaire de la distillation de la houille	Gaz incolore, odeur suffocante. Se liquéfie facilement ⟶ Très soluble dans l'eau ⟶ 1 litre dissout environ 1000 litres de NH_3. Cette dissolution est accompagnée d'une réaction $NH_3 + H_2O = \underbrace{NH_4OH}_{\text{Hydroxyde d'ammonium}}$ Le groupement NH_4^+ est monovalent, il a des propriétés identiques aux métaux monovalents (Na^+, K^+).	Substance frigorigène. Se vend en solution dans l'eau sous le nom d'alcali volatil (dégraissant).
	NH_4Cl Chlorure d'ammonium ⟶ NaCl Chlorure de sodium.	Pile Leclanché. Décapant.
	$(NH_4)_2SO_4$ Sulfate d'ammonium ⟶ Na_2SO_4 Sulfate de sodium.	Pour la préparation d'engrais azotés $H_2SO_4 + 2\ NH_4OH = (NH_4)_2SO_4 + 2\ H_2O$ $HNO_3 + NH_4OH = \underset{\text{Nitrate d'ammonium}}{NH_4NO_3} + H_2O$
Au laboratoire et dans le procédé Solvay $2\ NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + H_2O + 2\ NH_3$ $\underbrace{}_{\text{Chlorure d'ammonium}}$ à chaud	NH_3 brûle et explose dans l'oxygène	
	Par oxydation ménagée donne HNO_3 ⟶	Préparation de l'acide nitrique (voir page suivante).

Composés oxygénés

L'azote donne plusieurs composés oxygénés, seul le NO est stable à haute température.

Hémioxyde d'azote	N_2O	Seuls N_2O_3 et N_2O_5 sont des anhydrides car avec l'eau ils donnent des acides.
Monoxyde d'azote	NO → à l'air donne $2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$	
Sesquioxyde d'azote	N_2O_3 → avec H_2O donne l'acide nitreux HNO_2	
Dioxyde d'azote	NO_2 → vapeur rouge	
Hémipentoxyde d'azote	N_2O_5 → avec H_2O donne HNO_3 (acide nitrique)	

10.8.3. Acide nitrique HNO_3

Préparations	Propriétés	Usages
Industrie: **I. Procédé Ostwald.** Oxydation de l'ammoniac par l'air en présence d'un catalyseur (mousse de platine ou Fe_2O_3) à 600° $2\,NH_3+2\frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows 2\,NO+3\,H_2O$. (Pour la transformation de NO en HNO_3 voir plus bas.) **II. Par la méthode générale.** $NaNO_3+H_2SO_4 = NaHSO_4+HNO_3$. **III. Par oxydation de l'azote atmosphérique.** On fait passer de l'air dans un arc électrique (3000°) $N_2+O_2 \rightleftarrows 2\,NO$. On oxyde le NO à l'air $2\,NO+O_2 \rightarrow 2\,NO_2$ le NO_2 est traité par l'eau $2\,NO_2+H_2O = HNO_3+HNO_2$.	Liquide incolore, « fume » à l'air. L'acide du commerce renferme 68% de HNO_3 et 32% d'eau. Donne des sels: les nitrates. (Ils sont tous solubles dans l'eau.) ⟶ Réagit avec les corps organiques en donnant des composés peu stables ⟶ C'est un oxydant, car il se décompose $2\,HNO_3 = H_2O+2\,NO_2+O$ L'acide nitrique est peu stable. L'acide nitrique attaque le cuivre et la plupart des métaux en donnant des nitrates ⟶ $3\,Cu+8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2+2\,NO+4\,H_2O$. mais HNO_2 n'est pas stable et se décompose en HNO_3 et NO qui est recyclé. $3\,HNO_2 = HNO_3+2\,NO+H_2O$	Préparation des engrais azotés. ↓ NH_4NO_3 nitrate d'ammonium. $Ca(NO_3)_2$ nitrate de Norvège. Préparation d'explosifs (dynamite, tolite, mélinite). L'acide nitrique est un catalyseur d'oxydation (chambre de plomb). Gravure sur cuivre (eau-forte). Préparation du NO. Fabrication des nitrates. ces réactions se produisent aussi dans les moteurs à explosion (pollution de l'air).

10.8.4. L'azote et ses composés. Remarques.

a) Les engrais azotés.

Si nous considérons les conditions de vie à la surface de la Terre, durant le dernier demi-siècle, nous constatons que la population du globe a très rapidement augmenté:

1913	1808 millions
1935	2096 millions
1957	2795 millions
1960	3000 millions

Il lui faut faire appel, pour son alimentation, à la culture intensive du sol qui exporte hors du lieu de culture, des quantités considérables d'azote qu'il faudra restituer.

Pendant longtemps, le cultivateur n'a utilisé que les engrais organiques, le fumier, que lui fournissait son exploitation. Mais depuis cent ans, ce moyen de restitution devint insuffisant pour des cultures répétées. On eut recours aux engrais chimiques, les nitrates du Chili, mais l'apport des nitrates ne représente qu'une faible partie de l'azote enlevé par les récoltes. D'autre part, ces réserves naturelles d'engrais azotés ne sont pas inépuisables, il fallut rechercher d'autres sources d'azote. De là est née l'industrie de la fixation de l'azote de l'air en ammoniac, acide nitrique et dérivés. Les engrais azotés artificiels dérivés de l'azote atmosphérique sont:

Les sels d'ammonium — nitrate d'ammonium NH_4NO_3, sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ → synthèse de NH_3.

Le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$, salpêtre de Norvège (procédé de l'arc).

La cyanamide calcique $CaCN_2$, fixation de l'azote sur le carbure de calcium.

b) Les explosifs.

Un explosif est constitué par un corps ou un mélange de corps qui donnent naissance, par décomposition très rapide, à une très grande quantité de gaz et à un important dégagement de chaleur.

Deux termes caractérisent les explosifs: la puissance, qui dépend à la fois de la quantité de gaz dégagés, et de la température à laquelle ces gaz sont amenés; la brisance, qui est fonction de la vitesse de décomposition.

Si l'explosif est enfermé dans un espace réduit, les gaz dégagés, portés à haute température par la réaction, développent une très grande force expansive qui peut être utilisée: désagrégation des roches, bombes, obus, etc.

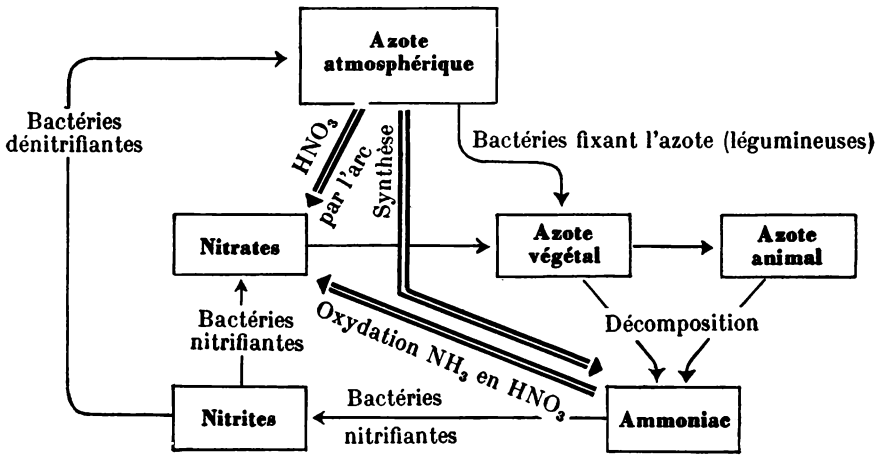
La plus grande partie des explosifs chimiques sont des composés nitrés, que l'on prépare en faisant réagir l'acide nitrique sur différentes substances. Ces explosifs explosent sous l'action d'un détonateur (fulminate de mercure, azoture de plomb) en dégageant des produits gazeux à haute température qui exercent donc d'énormes pressions.

Exemples. — Réaction explosive de la nitroglycérine

$$2\ C_3H_5(NO_3)_2 = 6\ CO_2 + 5\ H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + \text{Bcp Kcal}$$

Autres explosifs: Trinitrotoluène-2-4-6 (tolite), nitropentaérythrite (mélinite).
Pour la propulsion on utilise **les monopropellants** (tolite, nitroglycérine) dont la molécule renferme carburant et comburant et **les bipropellants** ou carburant et comburant sont séparés (O_2+H_2, essence $-HNO_2$) pour la propulsion des fusées.

c) Cycle de l'azote. { → Cycle naturel ⇒ Cycle artificiel



10.9. Groupe du soufre (G.VI A).

	Oxygène	Soufre	Sélénium	Tellure
Symbole — Z	O 8	S 16	Se 34	Te 52
Masse atomique	15,9994	32,064	78,96	127,60
Electrons de valence	$2\,s^2\,2\,p^4$	$3\,s^2\,3\,p^4$	$4\,s^2\,4\,p^4$	$5\,s^2\,5\,p^4$
Valences	2	2-4-6	2-4-6	2-4-6
Electronégativité	3,5	2,5	2,4	2,1
Potentiel d'ionisation	13,6 eV	10,4 eV	9,8 eV	9,0 eV
Rayon atome	0,74 Å	1,04 Å	1,14 Å	1,37 Å
Rayon ion	1,45 Å	1,90 Å	2,02 Å	2,21 Å
Masse spécifique	1,43 g/l	1,96-2,07 g/cm^3	4,5-4,8 g/cm^3	6-6,24 g/cm^3
Température fusion	−219°	119°	217°	450°
Température ébullition	−183°	445°	685°	1390°
Isotopes naturels (principaux)	^{16}O, ^{17}O, ^{18}O	^{32}S, ^{34}S, ^{33}S	^{80}Se, ^{78}Se, ^{82}Se	^{130}Te, ^{128}Te, ^{126}Te
Isotopes artificiels (principaux)	^{15}O*, ^{19}O*	^{35}S*, ^{37}S*	^{79}Se*, ^{83}Se*	^{129}Te*, ^{127}Te*

10.9.1. Composés du soufre

avec l'**hydrogène**

SH_2 **hydrogène sulfuré** (acide sulfhydrique)

Propriétés	Préparation	Emplois
Gaz incolore, nauséabond, assez soluble dans l'eau (avec laquelle il acquiert des propriétés acides). Brûle dans l'air: $2\,SH_2+3\,O_2 = 2\,SO_2+2\,H_2O$. S'il n'y a pas assez d'oxygène $SH_2+\frac{1}{2}O_2 = S+H_2O$. Très toxique, détruit les globules rouges du sang. Donne des sulfures: Na_2S (sulfure de sodium). NaHS (sulfure acide de sodium).	Par la méthode générale de préparation des acides. $FeS+2\,HCl = FeCl_2+ +SH_2$. A froid (dans le Kipp).	Pour la préparation de composés sulfurés et pour la séparation des métaux en chimie analytique.

avec l'**oxygène**

SO_2 **anhydride sulfureux:** acide sulfureux et sulfites

Propriétés	Emplois	Préparations
Gaz facilement liquéfiable ($-10°$). Odeur piquante. C'est un réducteur. Soluble dans l'eau, donne de l'acide sulfureux $SO_2+H_2O=H_2SO_3$ Avec les hydroxydes donne des sulfites $H_2SO_3+2\,NaOH = Na_2SO_3+2\,H_2O$ Acides sulfureux et sulfites sont des réducteurs.	Substance frigorigène. Le SO_2 et les sulfites sont des: Désinfectants. Décolorants. Agents de conservation des matières alimentaires. Sulfites utilisés pour la préparation de la cellulose à partir du bois.	**Laboratoire:** $Cu+2\,H_2SO_4 = CuSO_4+ 2\,H_2O+SO_2$ à chaud. **Industrie:** a) Par combustion du soufre $S+O_2 = SO_2$. b) Par grillage des pyrites $2\,FeS_2+5\frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3+4\,SO_2$.

SO_3 **anhydride sulfurique:** acide sulfurique et sulfates

Propriétés	Emplois	Préparations
SO_3 liquide peu stable. Se polymérise $(SO_3)_2$ en un solide blanc cristallin. Très soluble dans l'eau $SO_3+H_2O = H_2SO_4$ et dans l'acide sulfurique. Avec ce dernier il donne des oléums. Ce sont des acides très forts, composés d'acide sulfurique contenant des quantités variables de SO_3 en solution.	Desséchant. Préparation de l'acide sulfurique	Par oxydation du SO_2 en présence d'un catalyseur. $2\,SO_2+O_2 \leftrightarrows 2\,SO_3$ Cette réaction est particulièrement importante dans la préparation du H_2SO_4 (voir p. suivante).

10.9.2. Acide sulfurique H_2SO_4

Préparations	Propriétés physiques et chimiques	Usages
Principe: Cette préparation exige 3 réactions: I. Préparation du SO_2 (voir tableau précéd.). II. $2\,SO_2 + O_2 \leftrightharpoons 2\,SO_3$ (l'air est l'oxydant). III. $2\,SO_3 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4$.	Liquide huileux, lourd ($d = 1{,}8$). Incolore.	
	Très avide d'eau ⟶ Mélangé à l'eau, dégage beaucoup de chaleur.	Desséchant des gaz. Préparation d'explosifs: nitroglycérine.
Réalisation industrielle: **1. Chambres de plomb:** La réaction réversible II est lente. On augmente sa vitesse par l'emploi d'acide nitrique (oxyde d'azote) (v. 4.7.2) qui est un catalyseur chimique d'oxydation, libérant de l'oxygène, il oxyde le SO_2: $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$. Le SO_3 réagit avec l'eau selon l'équation III. L'acide nitrique se réoxyde en présence de l'air, il est donc régénéré. On obtient un H_2SO_4 à 80% (20% d'eau).	Acide fort ⟶ Donne avec les bases et les métaux des sulfates. C'est un oxydant. Attaque la plupart des métaux (sauf le plomb et les métaux nobles). Avec certains métaux, il y a dégagement d'hydrogène, avec d'autres il se forme du SO_2. $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ $Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$.	**Sert à préparer la plupart des acides par la méthode générale.** $2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$ (Acide chlorhydrique) $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4$ (Acide phosphorique) $CaCO_3 + H_2SO_4 = H_2CO_3 + CaSO_4$ ($H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$)
2. Procédé de contact. La réaction $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ (provient de l'air) effectuée à 400°, activée par un catalyseur physique (platine ou oxyde de fer). Le SO_3 obtenu est reçu dans l'eau $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ ou dans l'acide des chambres de plomb pour le concentrer.		Préparation des superphosphates $Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$ Préparation de l'hydrogène au laboratoire. Préparation du SO_2 au laboratoire et du sulfate de cuivre (vitriol bleu). Ce dernier est utilisé comme insecticide en agriculture. Les batteries d'accumulateur au plomb contiennent de l'acide sulfurique dilué.

10.10. Halogènes (G.VII A).

	Fluor	Chlore	Brome	Iode
Symbole — Z	F 9	Cl 17	Br 35	I 53
Masse atomique	18,9984	35,453	79,909	126,9044
Electrons de valence	$2\,s^2\,2\,p^5$	$3\,s^2\,3\,p^5$	$4\,s^2\,4\,p^5$	$5\,s^2\,5\,p^5$
Valences	1	1-3-5-7	1-3-5-7	1-3-5-7
Electronégativité	4,0	3,0	2,8	2,5
Potentiel d'ionisation	17,4 eV	13,0 eV	11,8 eV	10,4 eV
Potentiel redox E_o	$F_2/F^- + 2{,}85$ V	$Cl_2/Cl^- + 1{,}36$ V	$Br_2/Br^- + 1{,}07$ V	$I_2/I^- + 0{,}57$ V
Rayon atome	0,72 Å	0,99 Å	1,14 Å	1,33 Å
Rayon ion	1,33 Å	1,81 Å	1,95 Å	2,19 Å
Masse spécifique	1,7 g/l	3,2 g/l	3,1 g/cm^3	4,93 g/cm^3
Température fusion	−223°	−102°	−7°	113°
Température ébullition	−188°	−35°	58°	183°
Isotopes naturels	^{19}F	^{35}Cl, ^{37}Cl	^{79}Br, ^{81}Br	^{127}I
Isotopes artificiels (principaux)	$^{20}F^*$	$^{36}Cl^*$, $^{38}Cl^*$	$^{80}Br^*$, $^{82}Br^*$	$^{128}I^*$, $^{131}I^*$

Remarque: Nous avons laissé de côté l'astate, élément peu important, peu stable et mal connu.

L'*électronégativité* élevée indique que les atomes ont fortement tendance à prendre un électron pour compléter la sous-couche à n p^6 et former des ions Cl^-, Br^-, ... Il en résulte un *potentiel d'ionisation* très élevé.

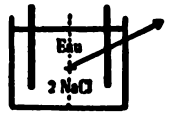
La grande affinité de ces atomes pour les électrons se traduit aussi par un *potentiel redox* énergique élevé et en fait des oxydants dont la force diminue du fluor à l'iode.

Tous ces éléments forment à l'état gazeux des molécules diatomiques.

Les halogènes réagissent avec les métaux, et également avec de nombreux éléments non-métalliques. Leur réactivité diminue avec l'augmentation du numéro atomique. C'est ainsi que l'on passe, par exemple, d'une réaction très violente entre le fluor et l'hydrogène à une réaction très faible entre l'iode et l'hydrogène.

Réaction avec l'eau: $Cl_2 + H_2O = H^+ + Cl^- + HClO$ (dismutation du chlore).

10.10.1. Chlore

Préparations	Etats naturels	Propriétés physiques	Usages	Propriétés chimiques
Par oxydation de l'acide chlorhydrique. **Au laboratoire:** $4\,HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$ le MnO_2 est l'oxydant, et Cl^- le réducteur **Dans l'industrie:** Procédé Deacon $4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2$ L'air joue le rôle d'oxydant. La réaction est accélérée par un catalyseur (sel de cuivre). Dans l'industrie on obtient aussi le chlore (comme produit second.) lors de l'électrolyse du chlorure de sodium dissous dans l'eau. (V. 7.10 et 7.10.1). Anode + — Cathode  Diaphragme qui empêche la réaction de Cl_2 sur NaOH $2\,NaCl \rightarrow 2\,Cl^- + 2\,Na^+$ Anode: $2\,Cl \rightarrow Cl_2$ | Cathode: $2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2$	Pas à l'état libre.	←	Gaz asphyxiant. Synthèse de l'acide chlorhydrique. →	Très actif, particulièrement avec les éléments électropositifs (métaux et hydrogène). $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ acide chlorhydrique Cette réaction est: explosive à la lumière, lente dans l'obscurité } Réaction photochimique
	Le chlore est un constituant des animaux et des végétaux. On trouve du HCl dans les gaz volcaniques et dans l'estomac (0,3%). (Il facilite la digestion et joue aussi le rôle de désinfectant).	Gaz jaune-vert, suffocant, attaque les muqueuses à la concentr. de 0,05% dans l'air. Très lourd. $Ps = \frac{71}{22,4}$ g/l $d = \frac{71}{28,9}$		
	Très répandu sous forme de chlorures dans la mer et les salines. NaCl <> sel gemme <> sel marin ↓ Chlorure de sodium	Se liquéfie facilement. Se vend dans des bouteilles d'acier à l'état liquide (sous pression).	Agent de blanchiment (pour textile). Décolorant. Désinfectant (oxyde les microbes).	Le chlore est soluble dans l'eau. $Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$ En présence d'eau, le chlore est donc un oxydant énergique.
	La sylvine est un chlorure de potassium (KCl).		Préparation ← des hypochlorites (eau de javel). Préparation des gaz asphyxiants phosgène ← ypérite	Le chlore réagit sur les hydroxydes. $2\,NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O$ hypochlorite de sodium Réagit sur l'oxyde de carbone $CO + Cl_2 = COCl_2$ phosgène

10.10.2. Les composés du chlore

Composé hydrogéné

Avec l'hydrogène et les métaux, le chlore est monovalent.

Gaz chlorhydrique HCl.

Préparations	Usages	Propriétés
Par synthèse $H_2 + Cl_2 = 2\ HCl$	Décapage des métaux	Gaz, odeur piquante. Très soluble dans l'eau (400 l de HCl dans un litre d'eau).
Par la méthode générale ↓	Préparation du chlore	En solution dans l'eau c'est un acide dont les sels sont des chlorures.
$2\ NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\ HCl$ (à chaud).	Préparation de l'hydrogène au laboratoire. ↳	Attaque les métaux dont $E_0 < 0$, il se forme des chlorures et on observe un dégagement d'hydrogène. $Zn + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2$

Composés oxygénés

Avec l'oxygène, les valences du chlore sont 1, 3, 5, 7.

Cl_2O anhydride hypochloreux	$+ H_2O$	$HClO$ acide hypochloreux	dont les sels sont des	hypochlorites
Cl_2O_3 anhydride chloreux		$HClO_2$ acide chloreux		chlorites
Cl_2O_5 anhydride chlorique		$HClO_3$ acide chlorique		chlorates
Cl_2O_7 anhydride perchlorique		$HClO_4$ acide perchlorique		perchlorates

(Revoir chapitre nomenclature)

Les plus importants de ces composés sont:
Les hypochlorites (désignés dans l'industrie sous le nom de **chlorures décolorants**) et les **chlorates** (explosifs, désinfectants, allumettes).

Le chlore, gaz toxique, est d'un emploi dangereux, aussi le remplace-t-on, le plus souvent, par les **hypochlorites**, dont les solutions ont des propriétés oxydantes et agissent donc comme décolorants et désinfectants.

Préparations	Usages	Propriétés
Par l'action du chlore sur les hydroxydes		Peu stables, se décomposent: $NaOCl = NaCl + O$
$2\ NaOH + Cl_2 = \underbrace{NaOCl + NaCl + H_2O}_{\text{chlorure décolorant, eau de javel}}$	Blanchiment ↔ Décolorant ↔ Désinfectant	Ce sont donc des oxydants énergiques.
$2\ Ca(OH)_2 + 2\ Cl_2 = \underbrace{Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\ H_2O}_{\text{chlorure de chaux}}$	Détruit l'ypérite.	

10.11. Aluminium Al.

Etats naturels

Pas à l'état libre.

A l'état combiné

Silicates d'aluminium :
- Argiles
- Kaolin
- Mica
- Grenat

Oxydes d'aluminium Al_2O_3 (avec impuretés) :
- Bauxites
- Saphir
- Rubis
- Corindon

Cryolithe. AlF_3. 3 NaF.

Propriétés physiques

Très léger, d = 2,7.

Temp. fusion = 658°.

Ductile, malléable.

Propriétés mécaniques insuffisantes.

Propriétés chimiques

Trivalent. Beaucoup d'affinité pour l'oxygène.

$$2\,Al + 1\tfrac{1}{2}O_2 = Al_2O_3$$

c'est donc un réducteur énergique.

$$2\,Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2\,Fe.$$

Se recouvre à l'air d'une couche continue de Al_2O_3 qui le protège contre une oxydation plus profonde.

Al réagit avec la plupart des acides.

Al est aussi attaqué par les bases fortes (vis-à-vis desquelles il joue le rôle d'acide).

$$2\,Al + 2\,NaOH + 2\,H_2O = 2\,\underbrace{AlO_2Na}_{\text{Aluminate de sodium}} + 3\,H_2.$$

Préparation

La totalité de l'aluminium que produit l'industrie provient de la **Bauxite.**

La préparation comprend deux opérations distinctes:

I. Préparation de l'alumine (Al_2O_3 pur)

La bauxite renferme des impuretés: silice et fer.

On traite la bauxite par la soude (NaOH). Il se forme un aluminate soluble. Le fer et la silice insolubles sont éliminés par filtration.

L'aluminate calciné donne Al_2O_3 pur.

II. Electrolyse de Al_2O_3

On dissout Al_2O_3 dans la cryolithe fondue à 1000°. Le courant électrique maintient la température et provoque la séparation de l'aluminium et de l'oxygène (électrolyse).

Usages

En feuille pour l'emballage et comme calorifuge.

En poudre pour la peinture, explosif, thermite.

L'aluminium a relativement peu d'emploi à l'état pur; par contre ses alliages ont d'excellentes propriétés mécaniques. Tels sont par exemple:

Le peraluman (Al-Mg-Mn). Constructions navales et aéronautiques.

L'anticorodal (Al-Mg-Si). Industries alimentaires.

L'Avional (Al-Cu-Mg). Aviation.

L'aldrey (Al-Mg-Si). Lignes électriques.

10.12. Généralités sur les métaux.

Répartition des éléments sur la terre

Oxygène	50%	Sodium	2%	Manganèse	0,08%
Silicium	26%	Potassium	2%	Zinc	0,02%
Aluminium	8%	Magnésium	2%	Plomb	0,01%
Fer	5%	Hydrogène	1%	Cuivre	0,0008%
Calcium	3%	Titane	0,5%		

Dans l'ensemble des 92 éléments chimiques naturels, les métaux constituent une famille beaucoup plus nombreuse que celle des métalloïdes et des non métaux.

Certaines propriétés générales, que ne possèdent pas les non métaux, caractérisent les métaux; l'éclat métallique, la conductibilité pour la chaleur et l'électricité et notamment les propriétés mécaniques, si importantes dans l'emploi usuel des métaux.

Les métaux forment des hydroxydes.

10.12.1. Etats naturels des métaux.

Les métaux se trouvent dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaisons. Seuls les métaux peu oxydables existent à l'état libre dans la nature: l'or, le platine, l'argent, le cuivre.

Métaux inépuisables: Fe et Al. Métaux nécessaires mais rares: Cu, Au, Ag, Hg, W, Nb, Th, Mo, V... (tôt ou tard à recycler).

Les principales combinaisons naturelles sont:

Les oxydes	Bauxite	Oxyde hydraté impur d'Al.
	Corindon	Al_2O_3
	Pechblende	U_3O_4
	Oligiste	Fe_2O_3
	Magnétite	Fe_3O_4
	Pyrolusite	MnO_2
	Cassitérite	SnO_2
	Cuprite	Cu_2O
Les fluorures	Cryolithe	$3\,NaF\,.\,AlF_3$
	Fluorine	CaF_2
Les chlorures	Sel marin	NaCl
	Sylvine	KCl
	Carnallite	$MgCl_2\,.\,KCl\,.\,6\,H_2O$

Les sulfures	Pyrite	FeS_2
	Blende	ZnS
	Galène	PbS
	Chalcosine	Cu_2S
	Argyrose	Ag_2S
	Chalcopyrite	$CuFeS_2$
Les sulfates	Gypse	$CaSO_4 . 2\ H_2O$
	Anglésite	$PbSO_4$
Nitrates	Salpêtre	KNO_3
	Salpêtre du Chili	$NaNO_3$
Phosphates	Apatite Phosphorite	$Ca_3(PO_4)_2$
Carbonates	Calcite Marbre Calcaire	$CaCO_3$
	Dolomie	$MgCO_3 . CaCO_3$
	Sidérose	$FeCO_3$
	Cérusite	$PbCO_3$
	Malachite	$CuCO_3 . Cu(OH)_2$
Silicates	Feldspaths (silicates d'Al et K)	
	Calamine	$SiO_2 . 2\ ZnO$
	Argile (princ. silicate d'Al)	
	Kaolin (argile pure)	

10.12.2. Propriétés mécaniques.

Les métaux subissent sans se rompre des changements de forme. Ils peuvent à des degrés divers, se réduire en lame mince ou s'étirer en fil. Le choc ne les brise pas et ils présentent une certaine résistance aux déformations par pression ou par traction. On distingue:

La dureté. — Certains métaux sont mous comme le sodium, le potassium ou le plomb, d'autres durs, comme le chrome.

La ténacité. — La ténacité est la résistance plus ou moins grande du métal à la rupture par traction. Le fer est un métal tenace; la charge de rupture d'un fil de 1 mm^2 de section est d'environ 30 kg. Dans les mêmes conditions la résistance du cuivre est de 20 kg, celle du plomb de 2 kg.

La malléabilité. — Propriété du métal de pouvoir se réduire en feuille mince par martelage ou laminage. L'or est le métal le plus malléable

(on peut obtenir des feuilles d'or de 0,0001 mm d'épaisseur), viennent ensuite l'argent et l'aluminium.

La ductilité. — Certains métaux peuvent s'étirer en fil. Ils doivent pour cela être tenaces et malléables. L'or est le métal le plus ductile. On peut avec un gramme d'or obtenir un fil de 3000 m de longueur.

10.12.3. Propriétés physiques et chimiques.

Tous les métaux sont solides, sauf le mercure. Ils forment des agrégats cristallins. Ils sont opaques.

Les métaux sont tous fusibles à diverses températures et l'on a pu déterminer les températures d'ébullition de quelques-uns d'entre eux. Le poids spécifique des métaux varie dans de larges limites depuis les métaux légers, Na, K, Mg, jusqu'aux métaux lourds Pb, Au, Pt.

Les métaux ont plus ou moins d'affinité pour l'oxygène. Certains oxydes réagissent avec l'eau pour former les hydroxydes. Le sodium, le potassium et le lithium sont les métaux dont l'affinité pour l'oxygène est la plus grande. Ils s'oxydent à l'air. On les conserve dans du pétrole.

Le calcium et le magnésium se combinent aussi avec l'oxygène à la température ordinaire.

Certains métaux précieux comme l'or et le platine n'ont pas d'affinité pour l'oxygène. Ils existent à l'état libre dans la nature. Leurs combinaisons se décomposent facilement en mettant en liberté le métal.

L'air atmosphérique a une action plus ou moins intense et plus ou moins rapide sur certains métaux usuels. L'oxygène, la vapeur d'eau, le CO_2 que l'air renferme, forment des oxydes, des hydroxydes, des carbonates, à la surface du métal. Par exemple, la rouille du fer (hydroxyde de fer), le vert-de-gris (carbonate de cuivre hydraté).

La couche ainsi formée peut être adhérente et compacte (plomb, aluminium, zinc), elle protège alors le métal de la désagrégation par une attaque plus profonde. Par contre, si la couche résultant de l'attaque est granuleuse, l'action se produit dans toute l'épaisseur du métal, qui peut alors se désagréger complètement. On protège ces métaux, notamment le fer, par un vernis ou un dépôt de métal résistant à l'oxydation (étamage, zingage, nickelage, chromage, dorure, etc.).

Action des halogènes. — Les métaux peuvent se combiner aux non métaux. Ils ont surtout de l'affinité pour les deux premières familles de non métaux. Tous les métaux forment des chlorures par combinaison directe avec le chlore.

Action des acides. — L'action des acides sur les métaux est diverse. Elle dépend du métal, de l'acide, de sa concentration et de sa température.

Certains métaux réagissent déjà à froid avec les acides dilués (acide chlorhydrique ou sulfurique) en cédant l'hydrogène remplacé par le métal (formation du sel et dégagement de l'hydrogène).

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2\,.$$

D'autres métaux, comme le cuivre, le plomb ne réagissent qu'à chaud et avec l'acide concentré. La réaction est alors plus complexe, l'acide est en partie réduit par le métal:

$$2\,H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O\,.$$

L'acide nitrique plus ou moins concentré attaque tous les métaux sauf l'or et le platine. Là encore la réaction est complexe et une partie de l'acide est réduit:

$$8\,HNO_3 + 3\,Cu = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O\,.$$

10.12.4. Les alliages.

Plusieurs métaux fondus ensemble peuvent former des solutions homogènes qui se solidifient par refroidissement en donnant un corps ayant l'éclat métallique et les propriétés générales des métaux, mais souvent très différentes de celles des constituants.

Ces solides sont appelés alliages. Ce ne sont pas des combinaisons chimiques définies, mais des solutions solides des divers métaux ou de leurs combinaisons. L'étude des alliages métalliques a fait de très grands progrès depuis une vingtaine d'années grâce aux procédés d'investigation de la **métallographie microscopique.** Une surface plane est polie, puis

traitée par un réactif qui agit avec plus ou moins d'intensité sur les constituants; ceux-ci apparaissent alors sur la surface, en formant des figures caractéristiques. On examine cette surface ainsi traitée avec un microscope éclairé par un dispositif spécial. On peut alors observer la complexité de la structure des alliages.

Propriétés des alliages. — Certains alliages possèdent des propriétés remarquables de dureté (acier chromé), de résistance (acier au molybdène), de légèreté (duralumin; alliage d'Al, de Cu, de Mn et de Mg presque aussi léger que l'aluminium, mais beaucoup plus résistant). L'or pur est un métal mou qui ne peut être travaillé; on utilise en bijouterie et en joaillerie un alliage d'or, cuivre, argent, qui garde l'aspect de l'or, mais qui possède une certaine dureté.

On prépare des alliages renfermant des non métaux (le carbone dans l'acier, le phosphore dans les bronzes phosphoreux...).

10.12.5. Métallurgie.

La métallurgie est l'ensemble des procédés mis en œuvre pour isoler un métal (fer, cuivre, plomb, zinc...) d'un minerai.

Minerai. — On appelle minerai la roche qui renferme le métal ou la combinaison métallifère dont on veut isoler le métal. Le minerai est toujours formé par un mélange de la combinaison métallifère utile et d'autres combinaisons telles que le quartz, les silicates, la calcite, etc., que l'on appelle **gangue** ou **stérile.**

Concentration du minerai. — Dans le cas des minerais pauvres, avant de les soumettre aux opérations chimiques, on élimine par traitement mécanique la plus grande partie de la gangue. Le minerai est broyé, les grains les plus lourds sont ceux de la combinaison métallifère. Ils sont séparés des grains plus légers de la gangue par divers procédés (lévigation, flottage à l'huile...).

Procédés métallurgiques.

Ils peuvent se diviser en deux groupes:

a) Les procédés par voie sèche, dans lesquels le minerai est fondu.

b) Les procédés par voie humide, dans lesquels la combinaison métallifère entre en solution.

a) Procédés par voie sèche.

Par réduction et fusion. — Le minerai (oxyde) est traité à haute température en présence d'un **réducteur** et d'un **fondant.** Le réducteur, généralement le CO, agit sur l'oxyde métallique MO et libère le métal

$$MO + CO = CO_2 + M$$

Le **fondant** est une roche (calcaire, quartz, ou silicate) qui formera avec la gangue réfractaire un sel fusible. A la haute température de l'opération, le métal libéré et le sel fusible (que l'on nomme laitier) coulent et se rassemblent dans la partie inférieure du four ou **creuset,** en deux couches superposées. Par des trous de coulée que l'on ouvre périodiquement, on évacue séparément le métal et le laitier.

La réduction s'opère sur les **oxydes métalliques.** Les minerais sulfurés seront préalablement soumis à un grillage à l'air pour éliminer le soufre et transformer le sulfure en oxyde.

Exemple.

$$2\,FeS_2 + 5\tfrac{1}{2}\,O_2 = Fe_2O_3 + 4\,SO_2\,.$$

Les minerais carbonatés ($FeCO_3$) seront calcinés pour transformer le carbonate en oxyde:

$$2\,FeCO_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = Fe_2O_3 + 2\,CO_2\,.$$

Procédés électrothermiques. — Certains métaux dont les oxydes sont difficilement réductibles ou qui ne sont fusibles qu'à température très élevée (au-dessus de 1500°), comme le chrome, le manganèse, sont traités au four électrique. Ils sont généralement mélangés avec du minerai de fer et du charbon. La réduction donne alors, non pas un métal pur, mais un alliage de fer et du métal. C'est ainsi que l'on obtient les ferro-chrome, les ferro-manganèse, les ferro-molybdène.

Procédés par électrolyse. — Dans ce cas, le composé métallique n'est pas dissous car le métal formé (Na, K, Ca, ...) réagirait avec l'eau (voir page 134, les exemples 2, 3, et 5). Il est fondu à haute température. Si le minerai n'est pas facilement fusible on ajoute un fondant. On soumet le bain de fusion à l'électrolyse et le métal se sépare à la cathode. C'est le procédé employé pour l'**aluminium**, le **magnésium** et pour les métaux **alcalins** et **alcalino-terreux**. La préparation de Na est donnée 7.10.1, ex. 5, celle de Al à 10.11.

Procédés par voie humide.

Par précipitation. — Le minerai est traité par un dissolvant, l'acide sulfurique par exemple, puis le métal est précipité de la solution par voie chimique. Soit un minerai de cuivre, traité par l'acide sulfurique. Il se dissout en formant du sulfate de cuivre. La solution de sulfate de cuivre en passant sur des riblons[1] de fer, précipite le cuivre à l'état pulvérulent. La réaction peut s'écrire:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu\,.$$

Le précipité de cuivre est recueilli puis fondu en lingot.

C'est aussi par précipitation d'une solution cyanurée que l'on extrait l'or.

Par électrolyse. — On traite le minerai par un dissolvant. La solution ainsi obtenue est alors électrolysée. On recueille le métal à la cathode. Par exemple l'électrolyse d'un bain de sulfate de cuivre (sulfate de cuivre dissous dans l'eau), où l'anode est constituée par une plaque de cuivre impur, permet d'obtenir le cuivre, dit électrolytique, à un haut degré de pureté (v. 7.10.1).

10.12.6. Classification des métaux.

Il est difficile de donner une classification rationnelle des métaux. La plus scientifique est certainement celle qui apparaît dans le système périodique des éléments chimiques.

[1] Riblons est le terme technique pour « déchets » de fer.

Nous adopterons ici une classification pratique qui range les métaux selon leurs propriétés chimiques, leur tendance plus ou moins grande à former les oxydes et les hydroxydes.

a) Les métaux alcalins (G IA).

Lithium	Li	Très oxydables. Décomposent l'eau à froid. Hydroxydes (NaOH) non décomposés par la chaleur.
Sodium	Na	
Potassium	K	

b) Les métaux alcalino-terreux (G IIA).

Magnésium	Mg	Très oxydables. Décomposent l'eau. Hydroxydes décomposés par la chaleur.
Calcium	Ca	
Strontium	Sr	
Baryum	Ba	
Radium	Ra	

c) Les métaux terreux. — Ils se subdivisent en plusieurs groupes dont les principaux sont:

a) Groupe du zinc (Zn, Cd, Hg)
b) Groupe de l'aluminium
c) Groupe du fer (Cr, Mn, Fe, Ni, Co)
d) Groupe de l'étain (Cu, Sn, Pb).

d) Les métaux nobles.

Argent, or, platine, iridium (Ag, Au, Pt, Ir), ne s'oxydent pas.

10.13. Exercices.

1. — Quel poids d'eau faut-il électrolyser pour obtenir 11,2 m^3 d'hydrogène? Quel volume d'oxygène obtiendra-t-on?

2. — Comment peut-on obtenir de l'oxygène à l'état naissant?

3. — Citer quelques réactions d'oxydo-réduction.

4. — Calculer la densité de l'oxygène et celle de l'argon.

5. — Quel est le rôle du MnO_2 dans la préparation du chlore?

6. — Compléter les équations suivantes: $2\,NaCl + Br_2 =$ $2\,NaI + Cl_2 =$ $2\,NaBr + Cl_2 =$

7. — Rechercher la formule des corps suivants: bromure de sodium, bromate de calcium, iodure de zinc, fluorure de silicium, iodate de calcium, hypochlorite de potassium.

8. — Quel volume de chlore obtiendra-t-on par l'électrolyse de trois molécules-grammes de NaCl?

9. — Etablir l'équation générale de préparation: **a)** de l'acide phosphorique; **b)** de l'acide nitrique.

10. — Quel volume de chlore et quel volume d'hydrogène faut-il pour préparer par synthèse 100 m^3 de gaz chlorhydrique?

11. — Quel poids d'hydroxyde de sodium faut-il pour neutraliser l'acide chlorhydrique obtenu dans le problème précédent?

12. — Dans l'équation $Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2$, quel est le réducteur et quel est l'oxydant?

13. — Quel volume d'azote et quel volume d'hydrogène faut-il prendre pour obtenir 10 molécules-grammes de NH_3?

14. — L'ammoniaque est recommandé dans certains maux d'estomac. Quelle en est la raison? (en solution **très** diluée).

15. — L'ammoniac gazeux est-il un hydroxyde?

16. — Trouver la formule des corps suivants: sulfate d'ammonium, sulfite de sodium, sulfure d'ammonium, hydrogénocarbonate d'ammonium.

17. — Pour quelle raison l'acide nitrique est-il un oxydant énergique?

18. — On fait réagir de l'acide nitrique sur 320 g de cuivre. Quel volume de NO obtient-on? Quel volume d'oxygène faut-il pour transformer le NO en NO_2? Quel volume de ce dernier gaz obtient-on et comment peut-on le reconnaître?

19. — Pourquoi certains nitrates sont-ils des engrais?

20. — Combien de molécules-grammes y a-t-il dans 1 kg d'une solution d'acide nitrique à 40% de HNO_3?

21. — Lavoisier considérait l'azote comme un gaz inerte. D'où provient cette erreur?

22. — Quel est le poids d'un seul atome d'azote?

23. — Comment peut-on déceler la présence du chlore?

24. — Le phosphore est-il réducteur?

25. — Quel volume de CO obtient-on en réduisant par le carbone, 100 l de gaz carbonique ?

26. — Quel est le poids spécifique de l'oxyde de carbone ?

27. — De quels constituants les gaz de combustion du gaz de ville sont-ils formés ?

28. — Quel est le cycle naturel du carbone ?

29. — L'anhydride carbonique est-il toxique ? Peut-il provoquer des accidents ?

30. — Où les plantes puisent-elles le carbone qui leur est nécessaire ?

31. — Quelle réaction réalise-t-on en versant de l'eau sur un foyer ?

32. — Comment peut-on obtenir de l'air exempt de CO_2 ?

33. — L'oxyde de carbone est-il toxique ?

34. — Comment déceler la présence de CO_2 dans un mélange gazeux ?

35. — Quelle est l'action de l'atmosphère sur les métaux ?

36. — Quel métal doit-il être protégé contre l'action de l'atmosphère ?

37. — Comment prépare-t-on les métaux alcalins et alcalino-terreux ?

38. — Qu'appelle-t-on laitier ?

39. — Qu'est-ce que la gangue ? Comment s'en débarrasse-t-on ?

40. — Quels sont les métaux les plus réducteurs ?

41. — Comment peut-on analyser un calcaire ?

42. — Que se passe-t-il lorsqu'on laisse à l'air un morceau de sodium ?

43. — La solution de carbonate de sodium a des propriétés basiques, quelle en est la raison ?

Réponses.

1. — 9 kg d'eau. 5,6 m^3 d'oxygène.

2. — $KClO_3 = KCl + 3\,O$ $H_2O_2 = H_2O + O$ $NaOCl = NaCl + O$ $Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$.

3. — $C + H_2O = CO + H_2$ $3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$.

4. — Densité de l'oxygène $d = \frac{32}{28,9}$, celle de l'argon $d = \frac{40}{28,9}$, car ce gaz est monoatomique.

5. — C'est un oxydant.

6. — $2\,NaCl + Br_2$ = pas de réaction aux conditions ordinaires.
$2\,NaI + Cl_2 = 2\,NaCl + I_2$.
$2\,NaBr + Cl_2 = 2\,NaCl + Br_2$.

7. — NaBr, $Ca(BrO_3)_2$, ZnI_2, SiF_4, $Ca(IO_3)_2$, KClO.

8. — 1½ Mol de Cl_2 soit 33,6 l.

9. — $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,H_3PO_4 + 3\,CaSO_4$.
$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$.

10. — 22,4 l 22,4 l 2 . 22,4 l
$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$
x y 100 m^3
x = 50 m^3 de Cl_2
y = 50 m^3 de H_2.

11. — 22,4 l 40 g
$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$
100.000 l x g
x ≅ 178,6 kg de NaOH.

12. — L'équation ionique s'écrit $Zn + 2\,H^+ + 2\,Cl^- = Zn^{++} + 2\,Cl^- + H_2$. L'ion H^+ est l'oxydant, il oxyde le zinc métallique en ion Zn^{++} (par échange d'électrons). Le zinc métallique est le réducteur. Il réduit l'ion H^+ en atome H.

13. — 22,4 l 3 . 22,4 l 2 . 22,4 l
$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$
5 mol 15 mol 10 mol
5 mol d'azote, soit 5 . 22,4 = **112 l**
15 mol de H_2, soit 15 . 22,4 = **336 l**

14. — Il neutralise l'acide de l'estomac. $NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$.

15. — Non, car NH_3 n'a pas de groupe OH^-, par contre en solution il a la formule NH_4OH, il a donc des propriétés basiques (selon la théorie classique).

16. — $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_3, $(NH_4)_2S$, NH_4HCO_3.

17. — Peu stable, il se décompose selon l'équation $2\,HNO_3 = 2\,NO_2 + H_2O + O$.

18. — 3 . 64 g 2 . 22,4 l
$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$
320 g x
x = 74,7 l de NO
y = 37,4 l de O_2
z = 74,7 l de NO_2
(vapeur rouge)

2 . 22,4 l 22,4 l 2 . 22,4 l
$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$
74,7 l y z

19. — Car ils sont solubles dans l'eau et contiennent de l'azote, un des éléments indispensables aux végétaux.

20. — M de HNO_3 = 63. Dans 400 g de HNO_3 il y a $\frac{400}{63}$ ≅ 6,3 Mol de HNO_3.

21. — La molécule d'azote N_2 est très stable, l'atome, par contre, est très actif. Pour faire réagir l'azote il est donc nécessaire de dissocier la molécule, opération qu'on ne pouvait réaliser au temps de Lavoisier.

22. — $\frac{14}{6 \cdot 10^{23}}$ g.

23. — Par le KI. Le chlore libère, en effet, l'iode dont la couleur brune en signale la présence. $2\,KI + Cl_2 = 2\,KCl + I_2$.

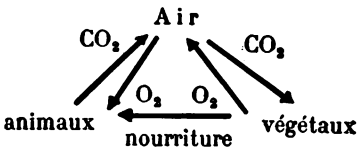
24. — Oui, car il brûle facilement $2\,P + 2\frac{1}{2}\,O_2 = P_2O_5$.

25. — $CO_2 + C = 2\,CO$. R: 200 l.

26. — $\frac{28}{22,4}$ g/l.

27. — CO_2, H_2O et N_2.

28. — Cycle du carbone



29. — Peu, il est néanmoins capable de provoquer des accidents. Très lourd, il reste à la surface du sol et chasse l'oxygène. Une personne plongée dans une atmosphère de CO_2 meurt, non par le CO_2 présent, mais par manque d'oxygène.

30. — Dans l'atmosphère sous forme de CO_2.

31. — $C + H_2O = CO + H_2$ (princip.).

32. — On absorbe le CO_2 par la potasse $2\,KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$.

33. — Oui, car il se combine à l'hémoglobine du sang.

34. — On fait passer le mélange dans de l'eau de chaux $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$. On obtient un précipité blanc de $CaCO_3$.

35. — Elle est diverse. Les substances actives sont l'oxygène, le gaz carbonique et la vapeur d'eau. Le fer forme un oxyde hydraté. L'aluminium et le plomb: des oxydes. Le cuivre: un carbonate de cuivre hydraté (vert-de-gris). L'argent sous l'influence de gaz sulfhydrique, se recouvre peu à peu d'une couche de sulfure d'argent noir.

36. — Lorsque la couche d'oxyde ou de carbonate est continue, elle protège le métal contre une attaque plus profonde; c'est le cas pour l'aluminium, le plomb, le cuivre, le zinc. Par contre, la rouille a une structure granuleuse et l'oxydation se poursuit jusqu'à disparition totale du fer. Ce métal doit donc être protégé.

37. — Par électrolyse des sels fondus, en général des chlorures (plus aisément fusibles).

38. — La combinaison fusible de la gangue avec le fondant. En effet, une gangue siliceuse et un fondant calcaire donnent un silicate fusible. De même une gangue calcaire et un fondant siliceux forment un silicate fusible.

39. — Voir p. 202.

40. — Les métaux alcalins, puis les alcalino-terreux (voir tableau p. 25).

41. — En versant sur le calcaire de l'acide chlorhydrique et en mesurant le volume de gaz carbonique obtenu: $CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$.

42. — Les réactions suivantes: $2\,Na + \frac{1}{2}\,O_2 = Na_2O$, $Na_2O + H_2O = 2\,NaOH$ et enfin $2\,NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$.

43. — Ce sel est constitué d'un acide très faible et d'une base très forte.

TROISIÈME PARTIE

Chimie nucléaire ou radiochimie

Certains paragraphes de cette troisième partie sont plus particulièrement destinés aux étudiants de première année universitaire et à ceux des écoles techniques.

CHAPITRE 11

CHIMIE NUCLÉAIRE OU RADIOCHIMIE

11.1. Introduction.

Il a été question jusqu'ici de la chimie classique, c'est-à-dire de celle qui est commandée par les électrons périphériques de l'atome. Depuis quelques lustres, une nouvelle science est née, tant physique que chimique, celle qui étudie **les propriétés du noyau des atomes.** Ce noyau ne subit aucune altération au cours des réactions de la chimie classique car il est protégé par une formidable barrière électronique et par sa propre charge. Grâce aux énergies dont on dispose actuellement, il a été possible de percer le mur électronique et de pénétrer à l'intérieur de l'atome, jusqu'au noyau (voir 11.5). On est parvenu à modifier ce dernier, à le disloquer et à créer ainsi de nouvelles particules parmi lesquelles des noyaux d'atomes radioactifs (on dit aussi **isotopes radioactifs**), atomes instables se désintégrant en émettant des radiations.

On réalise ainsi des transmutations de la matière, ce rêve si longtemps caressé par les alchimistes. La transmutation du mercure en or, du cobalt en nickel, du sodium en magnésium, de l'aluminium en phosphore, se fait couramment de nos jours dans les laboratoires spécialisés. La transmutation existe aussi dans la nature puisque l'uranium 235 se transforme en thorium 231 et le thorium 232 en radium 228.

La radiochimie (ou chimie nucléaire) étudie la nature et les propriétés du noyau des atomes ainsi formés. Elle effectue l'analyse des produits issus de la désintégration, de la fission et de la fusion. La fission, par exemple donne naissance à plus de 50 atomes différents. La radiochimie utilise aussi les radiations émises par les isotopes radioactifs pour étudier le mécanisme des réactions compliquées, ainsi que pour la détermination qualitative et quantitative des éléments et de leurs composés.

11.2. Nomenclature.

Une science nouvelle exige une nomenclature nouvelle. Celle de la radiochimie sera évidemment axée sur le noyau de l'atome. Elle est très simple, il s'agit en somme d'indiquer de façon aussi brève que possible, le nombre de protons (Z), le nombre de neutrons (N) du noyau. La somme des protons et des neutrons correspond à la masse atomique ou plus exactement au **nombre de masse** (A) de l'atome, on a donc: A = Z + N. L'atome, ou plus exactement le noyau est représenté, selon les conventions internationales, par son symbole (voir 1.1.3) auquel on ajoute, en indice en haut à gauche le nombre de masse (A) et en bas à gauche, le nombre de protons, par exemple $^{59}_{27}Co$, $^{37}_{17}Cl$, $^{23}_{11}Na$.

Les isotopes d'un même élément, selon la définition que nous avons donnée en 1.2.5, ont les mêmes indices inférieurs, exemple $^{59}_{27}Co$, $^{60}_{27}Co$ et $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$, $^{3}_{1}H$. D'autres exemples sont donnés dans la dernière colonne du tableau 1.2.5.

Remarque. — L'indice en bas à gauche n'est pas indispensable, puisqu'on donne le symbole de l'atome (on peut le retrouver dans le tableau, pp. I et II); on écrira donc aussi ^{59}Co, ^{60}Co, ^{1}H, ^{2}H, ^{3}H, chaque atome est ainsi parfaitement déterminé.

Particules	Masse	Charge	Symbole principal	Autres symboles
Electrons {extranucléaire / nucléaire	0	−1	$^{0}_{-1}e$	e, e^-, β, β^-
Positon	0	+1	$^{0}_{+1}e$	β^+,
Neutron	1	0	$^{1}_{0}n$	n
Proton	1	+1	$^{1}_{1}H$	p
Deuton	2	+1	$^{2}_{1}H$	d ou D
Tritium	3	+1	$^{3}_{1}H$	t ou T
Hélium	4	+2	$^{4}_{2}He$	α

Pour la nomenclature concernant les réactions nucléaires voir 11.6.

Signalons encore qu'on considère deux sortes d'atomes, ceux qui sont **stables** et ceux qui sont **instables**, c'est-à-dire radioactifs. Pour mettre en évidence la non-stabilité, on ajoute parfois au symbole un astérisque placé à droite en haut, ainsi $^{60}Co^*$, $^{24}Na^*$, $^{30}P^*$.

Certaines particules et certains noyaux fréquemment utilisés en radiochimie ont été dotés de symboles particuliers.

11.3. Structure du noyau.

Il est formé de nucléons (neutrons et protons liés), son rayon est de l'ordre de 10^{-12} cm et la distance entre nucléons est de 10^{-13} cm env. Il constitue la plus grande partie de la masse de l'atome (densité de l'ordre de 10^{13} g/cm^3). Les protons et neutrons sont mobiles à l'intérieur du noyau. Quand la masse de ce dernier augmente, la répulsion entre protons augmente plus rapidement que les forces de liaison et de ce fait la stabilité diminue. Les derniers éléments du tableau sont radioactifs ainsi que tous les transuraniens.

Le tableau ci-dessous classe les **isotopes stables** en fonction des nombres N, Z et A.

On constate que les couples Z-N pair-pair sont en grand nombre, qu'il y a très peu de impair-impair.

D'autre part, lorsque N ou Z sont de 2, 8, 20, 28, 50, 52 et 126 — nombres dits magiques — les noyaux sont abondants dans la nature et particulièrement stables. Sans savoir exactement comment se disposent les nucléons dans le noyau, on peut supposer qu'ils sont répartis en

Z Nombre atomique (nombre de protons)	N Nombre de neutrons	A Masse du noyau	Nombre d'isotopes stables	Exemples
pair	pair	pair	166	$^{16}_{8}O$, $^{12}_{6}C$, $^{32}_{16}S$, $^{28}_{14}Si$
impair	impair	pair	8	$^{14}_{7}N$, $^{7}_{3}Li$
pair	impair	impair	57	$^{13}_{6}C$,
impair	pair	impair	53	$^{27}_{13}Al$, $^{11}_{5}B$

couches et que celles-ci sont saturées par les nombres magiques (analogie avec les électrons périphériques des atomes).

11.4. Radioactivité naturelle.

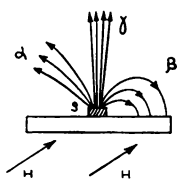
On appelle radioactivité la propriété de certains atomes de se désintégrer spontanément en émettant diverses radiations.

En 1896, Becquerel remarque que les minerais de pechblende émettent des radiations susceptibles d'impressionner à distance la plaque photographique, même si celle-ci est protégée par son emballage. En 1898, Pierre et Marie Curie (prix Nobel de physique 1903 et de chimie 1911), découvrent que certains minerais d'uranium émettent plus de radiations que leur teneur en uranium ne le laissait prévoir. Ils en recherchent la cause et identifient deux métaux radioactifs: le radium et le polonium.

La découverte de la radioactivité a remis en cause bien des conceptions tenues jusqu'alors pour solidement établies. Ce fut un bouleversement profond.

On a identifié les radiations émises en plaçant un sel de radium dans un champ magnétique ou électrique.

On a constaté qu'une partie du rayonnement était fortement dévié vers la droite, une autre s'incurve, mais de façon moins marquée, vers la gauche, enfin une troisième sorte de rayons ne subissent pas de modification dans leurs trajectoires. Or, le fait qu'il y a déviation implique l'existence d'un rayonnement formé de particules chargées d'électricité, les unes positives, les autres négatives. Après maintes expériences fort délicates, les physiciens ont déterminé les propriétés de trois radiations fondamentales.



Les rayons α sont formés de noyaux d'hélium, groupements particulièrement stables, positifs, dont la vitesse est comprise entre 14 000 et 25 000 km/sec et davantage. Ce rayonnement de noyaux lourds est peu pénétrant, il est très rapidement absorbé par la matière même si elle est à l'état gazeux.

Les rayons β sont constitués d'électrons. Ceux-ci proviennent du noyau et ce dernier n'en renfermant pas à l'état libre, il faut admettre

que le **neutron est une association** d'un proton et d'un électron (on l'a démontré par la suite).

Neutron = Proton + électron

Les rayons β sont plus rapides et plus pénétrants que les α, ils se propagent donc plus facilement à travers la matière. Leurs vitesses sont comprises entre 40 % et 80 % de celle de la lumière, certains peuvent atteindre 299.700 km/sec. Ces rayons sont dangereux mais il est facile de s'en protéger.

Les électrons dont il est question dans cette 3e partie sont toujours des électrons nucléaires β^-. Ceux qui circulent autour du noyau (électrons extranucléaires e^-), constituant les couches électroniques étudiées dans les autres parties de cet ouvrage, ne sont donc pas en cause.

Les rayons γ sont constitués par des ondes électromagnétiques de même nature que les rayons lumineux, les ultraviolets et les rayons X, mais de longueur d'onde beaucoup plus petite. Ils se déplacent comme eux à la vitesse de 300 000 km/sec. Ils ne possèdent pas de charge. Ils sont très pénétrants et très dangereux car ils provoquent des lésions graves. Ils sont monoénergétiques, ce qui correspond aux rayons lumineux monochromatiques.

Tant que l'atome a été considéré comme une particule insécable, il n'a pas été possible de trouver une explication au phénomène de la radioactivité; aussi physiciens et chimistes ont-ils été contraints de réétudier ce problème et c'est ainsi qu'est né le nouvel atome du XXe siècle, décrit au début de cet ouvrage.

Etant donné l'âge de la Terre, la plupart des atomes naturels sont stables. Cependant il existe encore trois séries, **trois familles radioactives** importantes. A la tête de chacune d'elles nous trouvons respectivement: l'**uranium 238**, l'**uranium 235**, et le **thorium 232**. Chacun de ces atomes se désintègre pour donner un nouvel atome radioactif qui se désintègre à son tour et ceci jusqu'au plomb lequel n'est pas radioactif et termine donc chacune des séries dont nous donnons l'arbre généalogique ci-dessous.

Tableau des séries radioactives naturelles

Famille radioactive de l'Uranium 238.

Isotopes et particules émises	Z	A	T
U	92	238	4,5. 10^9 ans
↓ α			
Th	90	234	24,1 jours
↓ β			
Pa	91	234	6 heures
↓ β			
U	92	234	2. 10^5 ans
↓ α			
Th	90	230	8. 10^4 ans
↓ α			
Ra	88	226	1620 ans
↓ α			
Rn	86	222	3,8 jours
↓ α			
Po	84	218	3,0 minutes
↓ α			
Pb	82	214	26,8 minutes
↓ β			
Bi	83	214	19,7 minutes
α ↙ / β ↘			
Tl / Po	81 / 84	210 / 214	1,4 minutes / 1,6. 10^{-4} secondes
β ↘ / α ↙			
Pb	82	210	19 ans
↓ β			
Bi	83	210	5,0 jours
↓ β			
Po	84	210	138 jours
↓ α			
Pb	82	206	**Stable**

↓ α désintégration avec émission α

↓ β désintégration avec émission β

Famille radioactive de l'Uranium 235 et de l'Actinium 227.

Isotopes et particules émises	Z	A	T	
U	92	235	$7{,}1 \cdot 10^{4}$	(a)
↓ α				
Th	90	231	25,6	(h)
↓ β				
Pa	91	231	$3{,}4 \cdot 10^{4}$	(a)
↓ α				
Ac	89	227	21,6	(a)
β ↙ ↘ α				
Th	90	227	18,8	(j)
α ↘ ↙ β Fr	87	223	21	(min)
Ra	88	223	11	(j)
↓ α				
Rn	86	219	3,9	(sec)
↓ α				
Po	84	215	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	(sec)
α ↙ ↘ β				
Pb	82	211	36,1	(min)
β ↘ ↙ α At	85	215	10^{-4}	(sec)
Bi	83	211	2,2	(min)
β ↙ ↘ α				
Po	84	211	0,52	(sec)
α ↘ ↙ β Tl	81	207	4,8	(min)
Pb	82	207	**stable**	

↓ α désintégration avec émission α	↓ β désintégration avec émission β

Famille radioactive du Thorium 232.

Isotopes et particules émises	Z	A	T	
Th	90	232	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	(a)
$\downarrow \alpha$				
Ra	88	228	6,7	(a)
$\downarrow \beta$				
Ac	89	228	6,1	(h)
$\downarrow \beta$				
Th	90	228	1,9	(a)
$\downarrow \alpha$				
Ra	88	224	3,6	(j)
$\downarrow \alpha$				
Rn	86	220	54	(sec)
$\downarrow \alpha$				
Po	84	216	0,16	(sec)
$\downarrow \alpha$				
Pb	82	212	10,6	(h)
$\downarrow \beta$				
Bi	83	212	1	(h)
$\swarrow \alpha$ / $\beta \searrow$				
Po	84	212	$3 \cdot 10^{-7}$	(sec)
Tl $\swarrow \beta$ / $\alpha \searrow$	81	208	3,1	(min)
Pb	82	208	**stable**	

$\downarrow \alpha$ désintégration avec émission α $\quad$ $\downarrow \beta$ désintégration avec émission β

Outre ces familles, il existe dans la nature d'autres isotopes radioactifs: ^{40}K, ^{14}C, ^{87}Rb, ^{3}H, etc. Dans la plupart des cas, leur période est évidemment très longue, sauf pour des isotopes comme le ^{14}C (T = 5570 a), qui se forme constamment dans la haute atmosphère à partir de l'azote sous l'effet des rayons cosmiques (v. 11.5). Il en est de même du tritium ^{3}H (T = 12,5 a).

11.5. Réactions et équations nucléaires.

La transmutation est donc un phénomène naturel comme nous venons de le voir mais les hommes ont cherché à le provoquer. Les alchimistes ont multiplié en vain les expériences à cet effet. Les noyaux des atomes étant protégés par des barrières électriques quasi infranchissables, il faut disposer de moyens extrêmement puissants pour les atteindre. Une possibilité s'offrait pourtant aux physiciens modernes, celle du bombardement du noyau qu'on désirait transformer, au moyen de particules animées de très grandes vitesses. Pour que ce bombardement, cette irradiation comme on dit aussi, fût effectif il fallait:

1. Disposer d'un très grand nombre de projectiles car, à cette échelle, il est impossible de viser; l'atome étant essentiellement constitué par du vide (diamètre atomique $\sim 10^{-8}$ cm, diamètre du noyau $\sim 10^{-12}$ cm) la probabilité d'un choc entre le projectile et le noyau est extrêmement faible. Rutherford a montré que s'il projetait 10 millions de particules à travers un film de substance, une seule subissait une altération, toutes les autres passaient à travers comme s'il n'y avait pas de matière.

2. Il faut donner aux particules utilisées comme projectiles une vitesse suffisante afin que les particules puissent pénétrer dans le noyau en y apportant les perturbations désirées. Pour les projectiles, le choix des physiciens s'est d'abord porté sur les particules chargées d'électricité telles que protons, deutons, noyaux d'hélium, électrons parce qu'il est relativement facile de les accélérer dans un champ électrique ou magnétique. Lorsque sa vitesse est suffisante, la particule peut vaincre les répulsions électriques de l'atome. Ainsi, au CERN, à Genève, on accélère les protons dans un appareil dénommé cyclotron; avec le synchroton à protons, ces mêmes particules atteignent des vitesses extraordinaires, voisines de celle de la lumière.

La découverte du neutron a apporté aux physiciens un projectile de choix présentant le grand avantage de n'être pas chargé, ce qui lui permet de pénétrer beaucoup plus facilement à travers l'atome et d'atteindre le noyau, même à faible vitesse, puisqu'il n'est pas l'objet de répulsions électrostatiques. Ces particules sont par contre plus difficiles à obtenir, le neutron hors du noyau n'étant pas stable. On a recours à des réactions

nucléaires telles par exemple que le choc de particules α sur de l'aluminium (équation 11.6) ou sur le béryllium (voir ci-dessous) ou encore on peut mettre en contact le radium et le polonium, ou le radium et le béryllium. On peut aussi avoir recours au réacteur nucléaire.

Les réactions nucléaires réalisées par les processus que nous venons de décrire **sont représentées par des équations** dont le premier membre est constitué par le symbole de l'atome bombardé et celui du projectile utilisé et le deuxième membre par les symboles des atomes et des particules qui se sont formés au cours de la réaction. En 1919 Rutherford (Prix Nobel 1908) a réalisé la première réaction nucléaire artificielle en bombardant l'azote 14 par un rayonnement constitué de noyaux d'hélium, réaction qui donne de l'oxygène 17 et un proton. On écrira donc:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He = ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H$$

Les réactions nucléaires se distinguent aussi des réactions chimiques par la mise en jeu de quantités prodigieuses d'énergie.

On peut aussi représenter une telle réaction par:

$$^{14}N\ (\alpha, p)\ ^{17}O$$

C'est-à-dire transmutation de l'azote en oxygène, par bombardement α et avec production de proton.

Le ^{14}C se forme dans la haute atmosphère par la réaction $^{14}N + n = ^{14}C + p$ (n fournis par les rayons cosmiques).

En 1932, J. Chadwick (Prix Nobel 1932) met en évidence une nouvelle particule, le **neutron** par la réaction:

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He = ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

que l'on peut aussi écrire:

$$^{9}Be\ (\alpha, n)\ ^{12}C$$

et qui veut dire que lorsqu'on bombarde un atome de béryllium 9 avec un noyau d'hélium (α), on obtient un atome de carbone 12 et un neutron qui est projeté hors du noyau.

11.6. Radioactivité artificielle.

Lors des deux réactions nucléaires précédentes on obtient deux atomes (oxygène et carbone) stables mais souvent les atomes formés au cours de tels phénomènes sont radioactifs; on obtient ce que l'on appelle un « **isotope radioactif artificiel** ». Ce phénomène a été découvert par F. et I. Joliot-Curie (Prix Nobel 1935). En bombardant de l'aluminium par des noyaux d'hélium, ils observèrent la formation d'atomes de phosphore. Après la fin de l'irradiation, leur attention fut attirée par le fait que l'aluminium qui avait servi de cible et renfermait donc de petites quantités de phosphore, **décelable par l'analyse chimique**, était devenu radioactif. Ils purent démontrer que cette activité était due au phosphore instable qui se désintégrait en émettant un rayonnement constitué par des **électrons positifs (positons)**. Nous n'avons pas encore signalé l'existence de cette particule, remarquons à cette occasion que n'existant pas dans le noyau, à l'état libre, il faut admettre la relation $\boxed{\textbf{proton} = \textbf{neutron} + \beta^+}$, le proton résulterait donc de l'association très stable d'un neutron et d'un électron positif. Les deux réactions de l'expérience ci-dessus: irradiation de l'aluminium et radioactivité artificielle du phosphore s'écrivent:

Réaction d'irradiation (dite aussi d'activation)

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He} = ^{30}_{15}\mathrm{P}^* + ^{1}_{0}\mathrm{n}$$

ou encore

$$^{27}\mathrm{Al}\,(\alpha, \mathrm{n})\,^{30}\mathrm{P}^*$$

Réaction de désintégration de la cible après irradiation (radioactivité artificielle)

$$^{30}_{15}\mathrm{P}^* = ^{30}_{14}\mathrm{Si} + \beta^+$$

Prenons un autre exemple; en irradiant du sodium 23 par des deutons, on obtient du sodium 24 radioactif et des protons:

Réaction d'irradiation (dite aussi d'activation)

$$^{23}_{11}\mathrm{Na} + ^{2}_{1}\mathrm{H} = ^{24}_{11}\mathrm{Na}^* + ^{1}_{1}\mathrm{H}$$

ou encore

$$^{23}\text{Na (d, p) } ^{24}\text{Na*}$$

Cet atome de Na 24 est radioactif, il se désintègre en expulsant un électron, il se forme un atome de magnésium; on représente ce phénomène par:

Réaction de désintégration:

$$^{24}_{11}\text{Na*} = ^{24}_{12}\text{Mg} + \beta^-$$

On constate qu'un neutron peut émettre des β^- et forme ainsi un proton

$$\boxed{\text{Neutron} = \text{proton} + \beta^-}$$

11.7. Lois, règles et propriétés de la radioactivité.

Les atomes radioactifs, qu'ils soient naturels ou artificiels, se désintègrent spontanément. La radioactivité s'accompagne d'un dégagement d'énergie sous forme de chaleur. Les phénomènes radioactifs ne sont influencés pratiquement par aucun des facteurs physiques et chimiques usuels, ni la température, ni la pression n'en modifient l'intensité, la période ou la nature.

L'isotope radioactif garde ses propriétés nucléaires dans toutes les combinaisons où il entre.

On a pu dénombrer les particules émises: ainsi un gramme de thorium projette autour de lui 4 500 particules α par seconde

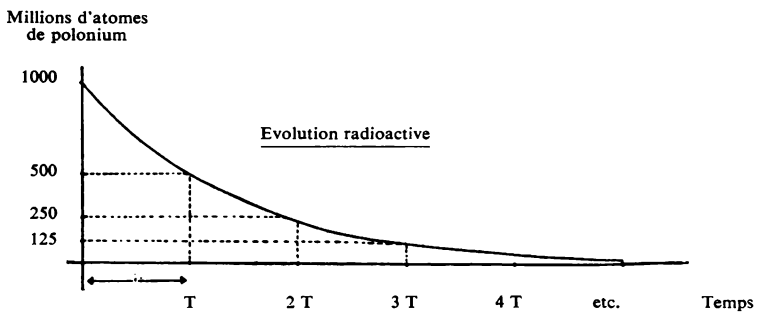
$$^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow ^{228}_{88}\text{Ra} + ^{4}_{2}\text{He} \ (\text{T} = 1{,}3 \cdot 10^{10} \text{ a}) .$$

Tandis qu'un gramme de radium en émet, dans le même temps, 150 milliards (pratiquement cela signifie qu'un gramme de radium dégage 45 ml d'hélium par an)

$$^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\text{Rn} + ^{4}_{2}\text{He} \ (\text{T} = 1620 \text{ a}) .$$

Toutes ces réactions mettent en jeu des quantités d'énergie énormes.

La cadence à laquelle un atome radioactif se désintègre et se transforme en un autre atome mesure son degré d'instabilité. On a convenu de choisir, pour exprimer cette vitesse de transformation le temps nécessaire pour que le nombre d'atomes transformés soit égal à la moitié du nombre d'atomes existants au début, on appelle ce temps la **période radioactive**[1]. Supposons, par exemple, que nous disposions d'une source de polonium 210 comprenant 1 milliard d'atomes de polonium, au bout de 140 jours nous ne retrouvons plus que 500 millions d'atomes de polonium (les 500 millions d'atomes manquants sont devenus des atomes de plomb), on dit que la période du polonium est de 140 jours.



Lorsqu'un atome émet **une particule** α (noyau d'hélium), il se transforme en un nouvel atome de poids atomique inférieur de quatre unités (2 protons+2 neutrons), en même temps le nouvel atome recule de deux cases dans le tableau périodique, car son **nombre atomique Z a diminué de 2 unités** (−2 protons). Exemple: $^{226}_{88}Ra = {}^{222}_{86}Rn + \alpha$

[1] La lettre T représente la période radioactive.

Lors de l'émission **d'une particule** β, c'est-à-dire d'un électron, la masse atomique n'est pas modifiée, car un neutron est remplacé par un proton, mais le nombre atomique est augmenté de 1 (un proton de plus), car neutron = proton + électron, et par conséquent l'atome avance d'une place dans le tableau périodique, **Z augmente de 1.** Ex.: $^{14}_{6}C = {}^{14}_{7}N + \beta^-$

Lors de l'émission d'un **électron positif** (positon), la masse atomique n'est pas modifiée, mais le nombre atomique diminue de 1 puisqu'un proton est remplacé par un neutron (voir 11.6). **Z diminue de 1.** Ex.: $^{30}_{15}P = {}^{30}_{14}Si + \beta^+$

En résumé:

Particules émises par le noyau →		α	β^-	β^+	d	p	n
Répercussions sur le noyau	A	−4	0	0	−2	−1	−1
	Z	−2	+1	−1	−1	−1	0
	N	−2	−1	+1	−1	0	−1

11.8. Emission γ et schéma de désintégration.

Lors de la désintégration d'un isotope, l'émission de particules exige un réarrangement des particules du noyau qui cherche à acquérir une stabilité maximum. Il y a donc diminution de l'énergie de celui-ci qui se manifeste généralement par l'émission d'ondes électromagnétiques de très faible longueur d'onde: les rayons γ.

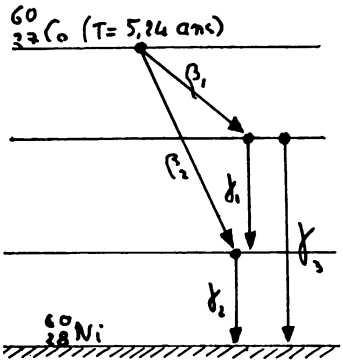


Schéma de désintégration du ^{60}Co

Interprétation du schéma

Le cobalt 60 se désintègre de telle sorte qu'après 5,24 ans, il n'en reste plus que la moitié, le reste étant le ^{60}Ni.

Cette désintégration se fait de la façon suivante: une partie des noyaux émet des électrons β_1 et se transforme en ^{60}Ni qui par réarrangement du noyau émet les rayons γ_1, γ_2 ou γ_3 d'énergie différente et connue.

Une autre partie des noyaux du ^{60}Co émet des β_2, l'énergie plus grande donne du ^{60}Ni dont le noyau donne lors du réarrangement des rayons γ_2.

On indique parfois le % des noyaux subissant la désintégration β_1 et le % des noyaux subissant la désintégration β_2.

11.9. Energie nucléaire.

Les réactions de la chimie classique mettent en jeu de l'énergie, le plus souvent de l'énergie calorifique. C'est ainsi que 12 g de carbone dégagent en brûlant 94 Kcal.

$$C + O_2 = CO_2 + 94 \text{ Kcal.}$$
$$\text{Soit environ } 4 \cdot 10^5 \text{ [J.]}$$

Lors de telles réactions, la quantité de matière ne varie pas de manière appréciable et la loi de Lavoisier garde toute sa valeur, cependant, en fait, il ne peut y avoir dégagement d'énergie sans une perte de masse et réciproquement. Einstein a le premier mis ce fait capital en évidence dans sa fameuse formule:

$$\boxed{E = mc^2}$$

Dans laquelle E est l'énergie exprimée en joule,
m la masse liée à cette énergie exprimée en kilogramme,
c la vitesse de la lumière exprimée en m/sec (3.10^8).

D'autre part on sait que 1 joule = $2{,}39 \cdot 10^{-1}$ cal. On en déduit que l'énergie dégagée par **la combustion** de 12 g de carbone est de $4 \cdot 10^5$ joules.

Appliquons maintenant l'équation d'Einstein pour connaître la perte de masse correspondant à cette énergie:

$$4 \cdot 10^5 = m \cdot 9 \cdot 10^{16}$$

d'où $m = 4{,}45 \cdot 10^{-12}$ kg. Cette perte de masse est négligeable par rapport aux 12 g de carbone et aux 44 g de CO_2. C'est le cas pour toutes les réactions de la chimie classique. Par contre, lorsqu'il s'agit de réactions nucléaires, se passant à l'intérieur même du noyau où se trouve concentrée la presque totalité de la masse, il est normal que les échanges masse-énergie soient beaucoup plus importants.

Une parenthèse ici pour définir une nouvelle unité d'énergie fréquemment utilisée en radiochimie, **l'électron-volt (eV)**, pour exprimer l'énergie d'une réaction ou d'une particule. Un électron-volt (1 eV) est l'énergie communiquée à un électron accéléré dans un champ électrique présentant une différence de potentiel de 1 volt. On a établi les relations existant entre les diverses unités d'énergie (voir tableau p. 361). 1 eV = $3{,}827 \cdot 10^{-20}$ cal.

L'électron-volt étant très petit, on utilise de préférence les multiples suivants: **1 KeV** = 1 kilo électron-volt = **1000 eV** et **1 MeV** = 1 méga électron-volt = **1 000 000 eV**.

P. Curie avait déjà démontré en 1903 que le radium libérait de l'énergie en se décomposant. En une heure, un gramme de radium libère environ 170 calories. En deux jours le radium dégage, à poids égal, plus d'énergie que les explosifs chimiques les plus puissants (mais ceux-ci libèrent cette énergie en une fraction de seconde).

L'origine de cette énergie (chaleur) pose un dilemme: ou bien l'atome radioactif la reçoit sous une forme inconnue et la transforme en chaleur ou bien elle provient de la transmutation de l'atome en un autre atome. Si cet autre atome a une masse plus petite que celle de l'atome initial, cette « perte de masse » est responsable de l'apparition d'énergie et doit satisfaire la relation d'Einstein.

En effet, 1 g de radium perd au bout d'un an environ 1/2500 de sa masse; c'est là l'origine de la chaleur dégagée.

Remarque. — Dans les réactions nucléaires, sauf indications contraires, l'énergie indiquée se rapporte à une particule, à un atome et non à un atome-gramme ou à une molécule-gramme comme en thermochimie.

Dans le cas de la réaction classique, si l'énergie est exprimée en unité nucléaire, on aura:

$$C + O_2 = CO_2 + 4\ eV$$

Dans les réactions nucléaires, les quantités d'énergie mises en jeu sont beaucoup plus considérables; ainsi la disparition totale d'un proton-gramme (soit 1 g d'hydrogène) donnerait naissance, si elle était possible, à une quantité d'énergie

$$E = 10^{-3} \cdot 9.10^{16}\ [J] = 9.10^{13}\ [J]$$
$$= \frac{9.10^{13} \cdot 0{,}624.10^{19}}{10^{6}}\ [MeV] = 5{,}616.10^{26}\ [MeV]$$

ou encore

$$9.10^{13} \cdot 2{,}39.10^{-1} = 21{,}5.10^{12}\ [cal] = 21{,}5.10^{9}\ (Kcal]$$

(soit environ l'équivalent de la combustion de 3 millions de kg de houille). Si on rapporte cette énergie à un seul atome d'hydrogène, on aurait:

$$\frac{9.10^{13}}{6.10^{23}} = \mathbf{1{,}5 \cdot 10^{-10}}\ \text{joules}$$

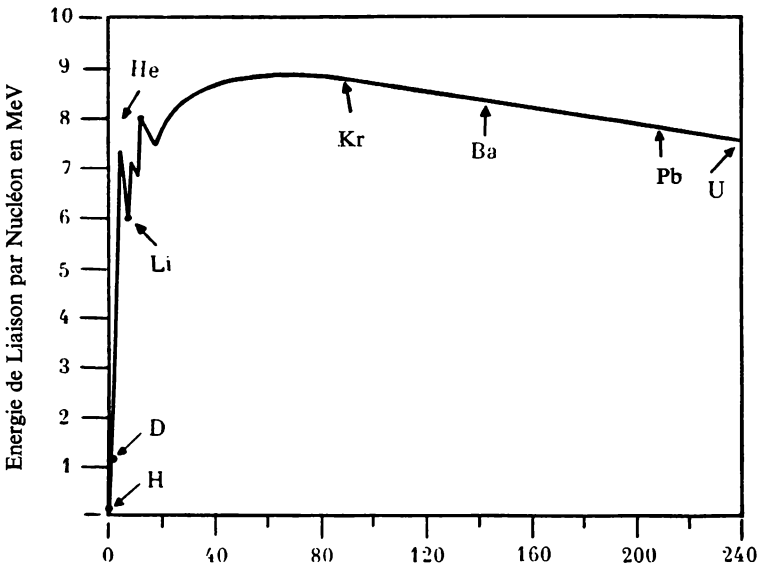
L'exercice 9 de 11.14 donne un autre exemple de réaction nucléaire et de perte de masse.

On voit que les énergies mises en jeu dans les réactions classiques et dans les réactions nucléaires ne sont pas comparables, les différences sont trop considérables. Les physiciens ont cherché l'origine de cette prodigieuse énergie. Les noyaux sont des associations, souvent très stables, de protons et de neutrons; or les premiers, chargés positivement, doivent se repousser avec des forces considérables; comment expliquer que ces noyaux existent ? Pour rendre compte de ce phénomène, il fallut

inventer une nouvelle particule, une particule de liaison: **le méson**, qui a du reste été mis en évidence par la suite. Ces mésons, ces forces mésoniques comme on les désigne souvent, assurent la stabilité du noyau, elles jouent le **rôle d'un ciment extraordinairement tenace**. La perte de masse au cours d'une réaction nucléaire est une mesure des forces d'attraction entre nucléons. L'expérience montre que l'énergie de liaison varie d'un noyau à l'autre suivant une loi représentée graphiquement dans la figure ci-dessous.

Selon ce qui a été dit plus haut, **le noyau est d'autant plus stable que son énergie de liaison**, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à la séparation de ses constituants **est plus grande**. On constate sur la courbe que les noyaux les plus stables sont ceux dont la masse est comprise entre 40 et 150. Certaines particules légères ont une très faible énergie de liaison, on peut donc en les « fondant » obtenir des quantités prodigieuses d'énergie (fusion voir 11.11); par contre, c'est en fractionnant les noyaux supérieurs à Z = 80 qu'on réalise la pile atomique (fission, voir 11.10).

Energie de liaison des noyaux



Remarque. — « Une loi fondamentale de la matière comme celle d'Einstein (ou celles régissant la constitution du noyau), qui combine les concepts de masse et d'énergie en une seule « idée », pour être acceptée par notre intelligence doit d'abord, après avoir été énoncée n'être contredite par aucun phénomène et confirmée par de nombreuses observations. Alors seulement notre conscient l'admettra et cette loi lui semblera évidente. » (J. Errera.)

11.10. La « fission ».

Lorsqu'un atome d'uranium 235 $\left(\begin{smallmatrix}92\text{ protons}\\143\text{ neutrons}\end{smallmatrix}\right)$ capture un neutron, son noyau n'est plus stable, il peut se scinder en deux parties sensiblement équivalentes en masse, par exemple en baryum 142 $\left(\begin{smallmatrix}56\text{ protons}\\86\text{ neutrons}\end{smallmatrix}\right)$ et en krypton 91 $\left(\begin{smallmatrix}36\text{ protons}\\55\text{ neutrons}\end{smallmatrix}\right)$ et trois neutrons sont émis. Si l'on fait la somme exacte des masses des deux noyaux et des trois neutrons émis, on constate qu'elle est **inférieure** à celles du noyau d'uranium initial et du neutron incident. La masse disparue correspond à l'énergie libérée lors de la fission. Cette énergie est extrêmement élevée, beaucoup plus considérable que celle des transmutations. Pour 1 g d'uranium dont tous les atomes subiraient la fission on l'évalue à 20 000 kilowatts-heure.

Réalisations pratiques: la réaction en chaîne. — L'uranium naturel est un mélange de trois isotopes de masse 234, 235 et 238. L'isotope ^{234}U est si rare (0,006%) que nous le négligerons, il reste 99,3% de ^{238}U et 0,7% de ^{235}U.

L'isotope ^{235}U est, comme nous l'avons vu plus haut, susceptible de subir un grand nombre de réactions de fission, par ex.

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n = ^{91}_{36}Kr + ^{142}_{56}Ba + 3\,^{1}_{0}n$$

ou $$^{235}U + n = ^{103}Mo + ^{131}Sn + 2n$$

Dans le premier cas, chacun des trois neutrons émis est théoriquement capable de frapper un nouveau noyau de ^{235}U, ce qui libérerait 9 neu-

trons, qui pourraient, à leur tour, frapper 9 noyaux de ^{235}U etc.; c'est ce que l'on appelle une **réaction en chaîne.**

Il faudrait, pour cela, que l'uranium 235 soit seul en jeu; en effet, l'uranium 238 est tellement avide de neutrons qu'il arrête la réaction.

Or, l'uranium 238 capte plus facilement les neutrons rapides que les neutrons lents. C'est l'inverse pour l'uranium 235.

On voit immédiatement deux solutions au problème de l'entretien de la réaction en chaîne:

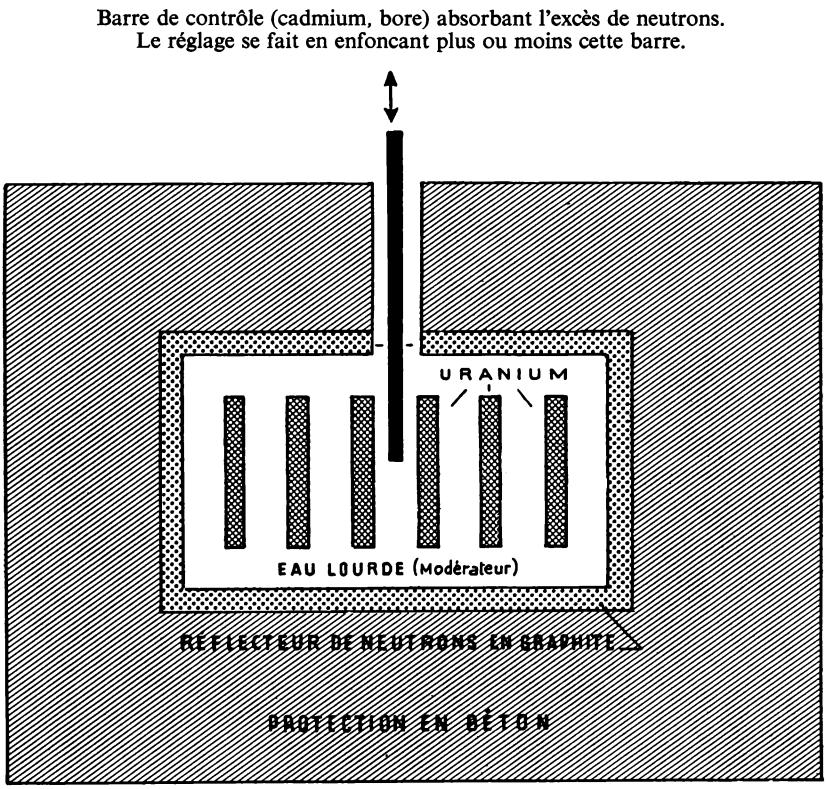

Barre de contrôle (cadmium, bore) absorbant l'excès de neutrons.
Le réglage se fait en enfoncant plus ou moins cette barre.
URANIUM
EAU LOURDE (Modérateur)
RÉFLECTEUR DE NEUTRONS EN GRAPHITE
PROTECTION EN BÉTON

Schéma d'un réacteur atomique

a) éliminer ^{238}U; il faut que la masse de ^{235}U soit suffisante pour que la probabilité de rencontre des noyaux de ^{235}U avec les neutrons émis soit assez élevée, c'est-à-dire que le nombre des neutrons libérés après chaque fission dépasse de 1 neutron au moins le nombre des neutrons perdus, on a alors une réaction en chaîne.

Une telle réaction doit être contrôlée, car l'énorme quantité d'énergie qui se dégage peut en faire une réaction explosive: c'est une **bombe atomique**, sans intérêt pour la production industrielle d'énergie.

b) conserver ^{238}U, éventuellement « enrichir » le mélange, c'est-à-dire augmenter la proportion de ^{235}U, mais sélectionner les neutrons.

On a constaté que les neutrons lents convenaient mieux à la réaction cherchée et d'autre part qu'ils n'étaient que rarement captés par les noyaux de ^{238}U. Il suffit donc de ralentir les neutrons rapides. On y parvient en faisant passer les neutrons à travers une certaine épaisseur de carbone pur ou d'eau lourde, matières dont les noyaux possèdent la propriété de freiner les neutrons rapides. (Il importe que ces produits modérateurs soient extrêmement purs, sinon les impuretés captent définitivement les neutrons.)

Quelques produits de fissions se formant dans les piles atomiques[1] et dans la bombe A

Isotopes	T	Isotopes	T
Krypton 85	10 ans	Tellure 129	72 min
Strontium 89	53 jours	Iode 131	8,1 jours
Strontium 90	28 ans	Xénon 133	5,3 jours
Yttrium 90	64.5 h	Césium 137	30 ans
Zirconium 95	65 jours	Baryum 140	12,8 jours
Niobium 95	35 jours	Lanthane 140	40 heures
Ruthénium 103	40 jours	Cérium 141	33 jours
Ruthénium 106	1 année	Cérium 144	284 jours

[1] Les plus dangereux de ces isotopes radioactifs sont ceux qui, ayant **une période suffisamment longue, participent au métabolisme** (ensemble des modifications chimiques dont les organismes sont le siège ou dont ils sont les agents), tels sont par exemple le strontium 90 et le césium 137.

Mais un tel système s'emballerait rapidement. Il faut donc prévoir un dispositif de réglage en interposant sur le trajet des neutrons ralentis, des barres mobiles d'acier au bore par exemple, qui captent le surplus de neutrons; en plongeant ou en retirant plus ou moins ces barres, on arrête le surplus dangereux de neutrons et on contrôle la réaction.

Le réacteur produit de la chaleur; cette énergie est transportée à l'extérieur de la pile par un dispositif convenable et transformée par les moyens classiques (turbines et alternateurs) en énergie électrique facilement utilisable.

Au cours de la fission, il se forme une foule d'atomes, la plupart très radioactifs et fort dangereux. Il s'agit de les utiliser dans la mesure du possible et d'éliminer le reste. On n'a pas encore trouvé le moyen de se débarrasser définitivement de ces produits.

Lors de l'éclatement des bombes A, ces produits se répandent dans l'atmosphère. Par ingestion et par la respiration, ils pénètrent dans l'organisme des êtres vivants et y provoquent par leur radiation, des lésions qui peuvent être fort graves. Le danger que présentent ces isotopes dépend de plusieurs facteurs. Leur période tout d'abord, il est évident que l'isotope qui se détruit en quelques secondes est infiniment moins à craindre que celui qui, comme le strontium 90, a une période de 28 ans. D'autre part certains isotopes ne restent pas dans le corps, ils sont rapidement éliminés. D'autres au contraire comme le strontium 90, du même groupe que le calcium, se fixe comme lui presque irréversiblement sur les os et l'irradiation de ceux-ci et celle des tissus voisins va donc se poursuivre pendant des années.

Les os entourant la moelle rouge, qui est un des principaux centres de formation des globules sanguins, la présence de ^{90}Sr irradiant ces cellules jeunes (donc très sensibles aux radiations) est extrêmement dangereuse pour l'avenir de l'humanité.

Les corps radioactifs naturels tels que ^{14}C et ^{40}K ne s'accumulent pas dans le corps humain contrairement au strontium 90 ou au plutonium. Ce dernier est mortel à la dose de un millionième de gramme (μg).

Enfin les isotopes ingérés ou respirés peuvent avoir des effets génétiques très sérieux, par l'altération des chromosomes. Il importe donc de faire preuve dans ce domaine d'une très grande prudence car, suivant

le mot de Jean Rostand « la radioactivité a sournoisement déclaré la guerre au capital héréditaire humain ».

11.11. La « fusion ».

On peut aussi envisager des réactions nucléaires d'un type différent, par exemple, en bombardant du lithium avec des noyaux d'hydrogène on obtient de l'hélium:

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 2\ ^{4}_{2}\mathrm{He} + \text{beaucoup de chaleur}$$

Ici, le calcul de l'énergie libérée est simple; les masses respectives sont:

[1]) $^{7}_{3}\mathrm{Li} = 7{,}01601$

$^{1}_{1}\mathrm{H} = 1{,}00783$

$^{4}_{2}\mathrm{He} = 4{,}00260$ soit par $2 \times ^{4}_{2}\mathrm{He} = 8{,}00520$.

On trouve donc pour l'équation de réaction ci-dessus une perte de masse par atome-gramme de Li de:

$$7{,}01601 + 1{,}00783 - 8{,}00520 = 0{,}01864\ [\mathrm{g}].$$

Cette perte de masse, exprimée en joules, correspond d'après l'équation d'Einstein à

$$0{,}01864 \cdot 10^{-3} \cdot 9 \cdot 10^{16} = 1{,}6776 \cdot 10^{12}\ [\mathrm{J}].$$

Soit environ $4 \cdot 10^{8}$ [Kcal].

ainsi 7 g de Li et 1 g d'H dégagent par leur fusion, 400 millions de Kcal. C'est une énergie formidable.

La fission d'un noyau lourd est provoquée par la capture d'un neutron par le noyau d'uranium; c'est réalisable relativement facilement parce que le neutron ne portant pas de charge, il n'est pas repoussé par le noyau. **La fusion** de deux noyaux légers, au contraire, suppose que les deux

[1] Les masses utilisées dans ce calcul sont les valeurs réelles tenant compte du « packing effect ».

noyaux viennent en contact, ce qui est très difficile, car ils sont tous les deux positifs et se repoussent énergiquement.

Alors que la fission de l'uranium provoque une perte de masse d'environ 0,1 %, la fusion de quatre noyaux d'hydrogène pour former un noyau d'hélium s'accompagne d'une perte de masse de 0,7 % environ. L'énergie libérée sera donc proportionnellement plus considérable, l'opération est donc plus intéressante, mais elle est beaucoup plus difficile. Elle serait beaucoup plus aisée si les noyaux étaient animés de très grandes vitesses, or cela revient à dire que la réaction se réaliserait beaucoup mieux si la température était extraordinairement élevée. Le calcul montre qu'il faut atteindre au moins **20 millions de degrés.** Cette température est atteinte dans les étoiles et dans le soleil, où l'agitation thermique devient formidable, elle confère aux atomes une énergie cinétique cent mille fois supérieure, au moins, à celle de nos températures. Les électrons périphériques ne peuvent résister et les noyaux se rapprochent considérablement, d'autre part ils se heurtent brutalement à grande vitesse.

L'hydrogène est très abondant dans le soleil (environ 36 %); la réaction suivante peut se produire:

$$4\,{}_1^1\mathrm{H} \rightarrow {}_2^4\mathrm{He} + 2\quad \beta^+ \text{ (positon)}.$$

Une telle réaction libère par atome-gramme d'He environ 6.10^{11} calories, c'est-à-dire deux millions de fois plus que n'en donnerait la combustion d'une même masse d'hydrogène. Cette réaction ne se produit pas seule mais fait partie de toute une série de réactions appelées cycle de Bethe. Elle est à l'origine de la production constante d'énergie par les astres. Sur le soleil, par exemple, à chaque seconde, 4 millions de tonnes de matière sont transformées en rayonnement, mais cette quantité énorme de matière ne représente qu'une faible fraction de la masse totale du soleil. Il faut environ 1 million d'années pour que 1 % de l'hydrogène soit transformé en hélium.

Sur la terre, nous pouvons atteindre pendant environ un millionième de seconde une température analogue, ou même supérieure, par l'explosion d'une bombe atomique. En faisant exploser une bombe atomique au centre d'une certaine masse d'un mélange d'hydrogène très lourd

(tritium) et d'hydrogène ordinaire, on peut obtenir par exemple la réaction

$$^{3}_{1}H + ^{1}_{1}H = ^{4}_{2}He + bcp\ Kcal.$$

La puissance d'une telle bombe (bombe H) n'est pratiquement limitée que par la masse de tritium et d'hydrogène utilisée. Cette bombe est dite propre, car elle donne naissance à des particules dont la plupart sont stables.

A l'heure actuelle, on ne connaît aucun moyen de contrôler une telle réaction de fusion, contrairement aux réactions de fission.

On cherche à obtenir un « plasma » très chaud, c'est-à-dire un gaz constitué essentiellement d'ions et d'électrons libres. D'énormes températures sont nécessaires si bien qu'aucune matière solide ne résiste à de telles conditions. On a proposé un récipient à paroi magnétique. Les difficultés pour une réalisation pratique sont considérables.

11.12. Désintégration et activation.

Ces deux phénomènes peuvent s'exprimer par des formules, ils jouent un rôle important en radiochimie; nous allons donc les étudier plus en détail.

11.12.1. La désintégration.

La désintégration est la manifestation de la radioactivité. Elle est soumise à des lois statistiques très précises. L'expérience montre en effet que la **vitesse de désintégration** ou **activité** $A = \frac{dN}{dt}$, s'exprime par le nombre dN d'atomes se désintégrant dans un temps très court dt. Cette activité est donc proportionnelle au nombre d'atomes radioactifs N à l'instant considéré. On peut écrire:

(1) $$\boxed{A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N}$$

(le signe − indique qu'il s'agit d'une diminution du nombre d'atomes radioactifs)

Le facteur de proportionnalité λ porte le nom de **constante de désintégration**, elle est constante pour un isotope radioactif donné et le caractérise.

$\frac{dN}{dt}$ s'exprime souvent en désintégration par minute (dpm) ou en désintégration par seconde (dps).

L'intégration de la formule (1) conduit à l'expression:

(2) $\boxed{\ln \frac{Nt}{N_0} = -\lambda t}$ ou (3) $\boxed{Nt = N_0 \cdot e^{-\lambda t}}$

ln est le log. népérien, N_0 le nombre d'atomes radioactifs au temps 0, Nt le nombre d'atomes radioactifs au temps t.

Pour les calculs numériques, on remplace **e par $10^{0,434}$**, sa valeur en puissance de 10.

Les deux formules (2) et (3) deviennent:

(4) $\log \frac{Nt}{N_0} = -0{,}434 \cdot \lambda \cdot t$ et (5) $N_t = N_0 \cdot 10^{-0,434.\lambda.t}$

Il existe évidemment une relation entre la période T (définie en 11.7) et λ. S'il y a N_0 atomes radioactifs au temps 0, il n'y en aura plus que la moitié au temps T d'où $Nt = \frac{N_0}{2}$ et en remplaçant dans l'équation 4 on obtient:

$$\log \tfrac{1}{2} = -0{,}434 \cdot \lambda \cdot T$$

Tous calculs faits, on a: $\boxed{T = \frac{0{,}693}{\lambda}}$ (6)

La formule (5) peut donc s'écrire, en remplaçant λ par sa valeur en fonction de T.

$$N_t = N_0 \cdot 10^{\frac{-0,434.0,693.t}{T}} \quad (7)$$

Si on multiplie par λ les deux membres de l'équation (7), on obtient la formule de l'activité (1)

$$\boxed{A_t = A_0\, 10^{\frac{-0{,}434.0{,}693.t}{T}}} \qquad (8)$$

$$A_t \cong A_0 \,.\, 10^{\frac{-0{,}3.t}{T}}$$

ou $$\boxed{A_t = A_0 \,.\, e^{\frac{-0{,}693.t}{T}}} \qquad (8 \text{ bis})$$

t et T sont exprimés avec la même unité.

Exemples.

1. Calculer le nombre d'atomes d'iode radioactif se trouvant dans un échantillon d'iodure de sodium dont l'activité $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ est de 11 330 désintégrations par minute. La période de l'iode radioactif 131: T = 8 j (11 520 min).

$$\text{d'où} \quad 11\,330 = \frac{N \,.\, 0{,}693}{11\,520} \quad \text{d'où} \quad N = 1{,}9 \,.\, 10^8 \quad \text{tiré de (1) et (6)}$$

2. L'activité A_0 d'un échantillon de cobalt 60 est de $8{,}1 \,.\, 10^4$ dps, que sera-t-elle après 18 ans ? La période de ^{60}Co = 5,3 ans. On applique la formule 8:

$$At = \underset{\substack{\downarrow \\ 8{,}1.10^4}}{A_0} \,.\, 10^{\frac{-0{,}434.0{,}693.18}{5{,}3}} \quad \text{d'où} \quad At = 8{,}1 \,.\, 10^3 \text{ dps}$$

11.12.2. L'irradiation (ou activation).

Lors du bombardement des atomes au moyen de projectiles appropriés, il peut se former des isotopes radioactifs; ce phénomène porte le nom de **radioactivité artificielle**. Actuellement, tant pour les besoins de

l'industrie que pour ceux de la science et de la médecine, on prépare de nombreux isotopes radioactifs.

On les obtient par exemple en soumettant tel ou tel atome aux intenses flux de neutrons qu'on rencontre dans les canaux des piles atomiques.

On peut calculer la quantité d'isotopes formés et par la formule (9) l'activité qui en résulte. Les facteurs qui entrent en jeu sont:

1. Le temps d'irradiation t' (ne pas confondre avec t, temps de désintégration intervenant dans les formules 1 à 8).

2. L'intensité du bombardement, par exemple le flux de neutrons f qui s'exprime en nombre de neutrons qui traversent une surface de 1 cm^2 en une seconde ($n/cm^2/sec.$).

3. Le nombre d'atomes N_0 non radioactifs soumis au bombardement.

4. La nature de l'atome bombardé; en effet les neutrons pénètrent plus facilement dans tel noyau que dans tel autre. Cette probabilité de réaction entre les neutrons et le noyau de l'atome est exprimée en cm^2 ou en barn (1 barn = 10^{-24} cm^2). C'est la **section efficace** σ.

La formule d'activation, que nous ne démontrerons pas, est:

$$(9) \qquad \boxed{A_{t'} = N_0 \,.\, f \,.\, \sigma \,.\, \theta \left(1 - e^{\frac{-0{,}693.t'}{T}}\right)}$$

$A_{t'}$ [1]) est l'activité en coup par seconde (dps), N_0 le nombre d'atomes bombardés, θ la fraction isotopique.

Remarque. — On bombarde au moyen de neutrons, du chlore naturel (sous forme de NaCl par exemple). Celui-ci, on l'a vu (v. 1.2.5), est formé de 75,4% de ^{35}Cl et 24,6% de ^{37}Cl. Si on désire calculer l'activation du chlore 35, il faudra multiplier la concentration totale du chlore par la fraction isotopique qui est, dans ces conditions, de 0,754.

[1] Lorsqu'on étudie la désintégration de l'isotope formé (formule 8) la valeur $A_{t'}$ correspond alors à la valeur A_0.

11.12.3. Applications.

1. Lorsqu'on irradie du NaCl naturel dans une pile atomique, les caractéristiques de cette opération sont données dans le tableau ci-dessous.

Atomes activés	Section efficace en barns	Radioisotopes formés	Période T	Fraction isotopique θ
^{23}Na	0,54	$^{24}Na^*$	15,06 h	1
^{35}Cl	30	$^{36}Cl^*$	4. 10^5 ans	0,754
^{37}Cl	0,56	$^{38}Cl^*$	37,29 min.	0,246

On suppose qu'on irradie 1 g de NaCl pendant 4 jours (t' = 4 j) avec un flux de neutrons f = 10^{10} n/cm^2/sec.

Quelle est l'activité du sodium 24 et celle du chlore 36 après cette irradiation?

Dans 1 g de NaCl il y a $\frac{1}{58,5}$ Mol. et $\frac{1}{58,5} . 6,02 . 10^{23}$ molécules de NaCl et évidemment le même nombre d'atomes de Na et d'atomes de Cl.

Calcul de l'activité du $^{24}Na^*$.

Nous appliquons la formule (9).

$$A_{t'} = \overbrace{\frac{6,02 . 10^{23}}{58,5}}^{N_0} . \overbrace{10^{10}}^{f} . \overbrace{0,54 . 10^{-24}}^{\sigma} . \overbrace{1}^{\theta} \left(1 - 10^{\frac{-0,693 . 0,434 . \overbrace{4 . 24}^{t'}}{\underbrace{15,06}_{T}}} \right)$$

$A_{t'}$ = **5,49 . 10^7 dps** soit encore **1,48 millicuries** (mc)

1 curie = 3,7 . 10^{10} désintégrations par seconde (dps).

Calcul de l'activité du ^{36}Cl (provenant du ^{35}Cl).

Même calcul que ci-dessus; ne change que la fraction isotopique qui était de 1 pour le sodium et qui est de 0,754 pour le chlore 35, la période $T = 4 . 10^5$ ans et la section efficace qui passe de 0,54 à 30 barns.

$$A_{t'} \cong \textbf{44 désintégrations par sec (dps)}$$

2. Quelle sera l'activité de 1 mg de cobalt naturel irradié pendant 15 heures au flux de 10^{13} neutrons/cm^2/sec $\theta = 1$, $\sigma = 36$ barns, $T = 1924$ j.

$$A_{t'} = \underbrace{\frac{10^{-3}}{59} . 6{,}02 . 10^{23}}_{N_0} . \underbrace{10^{13}}_{f} . \underbrace{36 . 10^{-24}}_{\sigma} . \underbrace{1}_{\theta} . \left(1 - 10^{\frac{\overbrace{-0{,}693 . 0{,}434 . 15}^{t'}}{\underbrace{24 . 1924}_{T}}} \right)$$

$$A_{t'} = \textbf{8,27 . 10}^5 \textbf{ dps}$$

3. Quelle est l'activité $A_{t'}$ d'un échantillon renfermant 2.10^{-10} g de cuivre naturel après une irradiation de 28 heures dans une pile atomique dont le flux de neutrons est de $f = 6 . 10^{11}$ n/cm^2/sec? Au cours de cette opération le cuivre 63 est activé. Sa section efficace est de $\sigma = 4{,}3 . 10^{-24}$ cm^2. Il se forme du cuivre 64 dont la période $T = 12{,}8$ h. D'autre part dans le cuivre naturel il y a 69% de cuivre 63 et 31% de cuivre 65. La fraction isotopique rapportée au cuivre 63 est donc de $\theta = 0{,}69$.

Le nombre d'atomes du cuivre renfermés dans $2 . 10^{-10}$ g de cet élément est de

$$\frac{2 . 10^{-10}}{63} . 6{,}02 . 10^{23}$$

En appliquant les mêmes calculs que ci-dessus on obtient

$$A_{t'} = \textbf{2,66 dps}$$

Quelle sera l'activité de ce même échantillon 45 minutes après l'irradiation? Au temps 0 après l'irradiation $A_0 = 2{,}66$. La formule (8) nous donnera cette activité 45 minutes après

$$A_t = 2{,}66 \cdot 10^{\frac{-0{,}434 \cdot 0{,}693 \cdot \overbrace{45}^{t}}{\underbrace{60 \cdot 12{,}8}_{T}}} = \mathbf{2{,}55\ dps}$$

11.13. Les isotopes radioactifs.

Dès la découverte de la radioactivité artificielle, les chercheurs ont proposé une foule d'applications; malheureusement la production des isotopes ne pouvait se faire qu'à l'aide des accélérateurs de particules, particulièrement les cyclotrons, qui ne fournissent que des quantités infimes de substances actives. En effet les accélérateurs sont le plus souvent d'énormes machines très coûteuses et de faible rendement. Les particules accélérées sont relativement en petite quantité et, étant obligatoirement chargées, elles ont de la peine à percer les barrières électriques de l'atome.

La construction de nombreuses piles atomiques a permis d'obtenir des quantités beaucoup plus considérables de radioisotopes et cela à des prix abordables. Dans une pile, le flux de neutrons est très grand et les neutrons sont des projectiles idéaux; de plus l'irradiation est une utilisation accessoire de la pile dont le but principal est l'obtention d'énergie. La variété des radio-isotopes offerts aujourd'hui aux chercheurs est immense et chacun peut choisir celui dont les caractéristiques physiques, chimiques et radiochimiques conviennent le mieux au but envisagé. Les grands centres nucléaires éditent des catalogues permettant de comparer les propriétés des radio-isotopes.

11.13.1. Production des isotopes dans les réacteurs.

Nous avons vu plus haut comment on peut calculer l'activité spécifique d'un produit irradié (voir 11.12.3); cette irradiation est conduite de la manière suivante: la substance à irradier est placée dans des tubes scellés, généralement en aluminium, que l'on enfonce avec les précau-

tions indispensables de sécurité dans un tunnel ménagé dans la pile. On attend le temps prévu pour l'irradiation (t') et l'on extrait le tube que l'on stocke en tenant compte du type de radiation émise β ou γ; parfois l'isotope a une période très courte et il faut l'utiliser rapidement.

Différents types de réactions nucléaires peuvent se produire:

La réaction (n, γ), c'est-à-dire capture d'un neutron et émission de rayon γ, on obtient ainsi la formation d'un atome radioactif dont la masse est supérieure d'une unité à celle de l'élément irradié mais de même numéro atomique, donc de même nature chimique.

Exemple: $^{24}_{11}Na$ à partir de $^{23}_{11}Na$.

La réaction (n, p), c'est-à-dire la capture d'un neutron et l'émission d'un proton en vue d'obtenir un atome radioactif de même masse que l'élément irradié, mais dont le numéro atomique a diminué d'une unité, donc de nature chimique différente.

Exemple: $^{32}_{15}P$ à partir de $^{32}_{16}S$.

Il est possible de les séparer chimiquement. Si la radioactivité dépasse un certain niveau les manipulations exigées par le traitement chimique doivent être effectuées par commande à distance.

Signalons que l'on peut encore obtenir des isotopes radioactifs en triant les produits de fission de l'uranium, mais ces opérations sont beaucoup plus délicates en raison de la très forte radioactivité des produits en jeu.

11.13.2. Détection des radio-isotopes.

Les rayonnements sont en général de trois types: α, β et γ. Ces rayonnements sont tous, directement ou indirectement ionisants; c'est dire que si une particule traverse par exemple un gaz, elle laisse sur son passage des paires d'ions des deux signes par arrachement d'électrons aux atomes et molécules rencontrés. Les chambres d'ionisation et les compteurs de Geiger utilisent cette propriété ionisante (voir cours de physique). Les compteurs de Geiger traduisent le passage d'une par-

ticule ionisante par un « top », c'est pourquoi on compte souvent l'activité en coup par seconde « cps ».[1] Les compteurs à scintillation utilisent les photomultiplicateurs qui enregistrent le rayonnement provoqué par une fluorescence indirecte particulièrement vive de certains cristaux (iodure de sodium, etc.). Enfin les rayonnements sont capables de provoquer des modifications d'ordre chimique au sein des émulsions photographiques; on peut ainsi mettre en évidence des intensités très faibles et surtout localiser avec la plus grande précision la position des atomes radioactifs dans des structures complexes, par exemple situer l'emplacement d'un élément ou de molécules radioactives à l'intérieur de cellules animales ou végétales, ou encore dans des microcristaux d'un acier. Les appareils de détection sont aujourd'hui d'emploi simple et sûr; la sensibilité des mesures est de beaucoup supérieure à celle que l'on peut atteindre par les méthodes de la chimie classique: il est, par exemple, possible de détecter environ 10^{-16} g de phosphore 32.

11.13.3. Applications médicales.

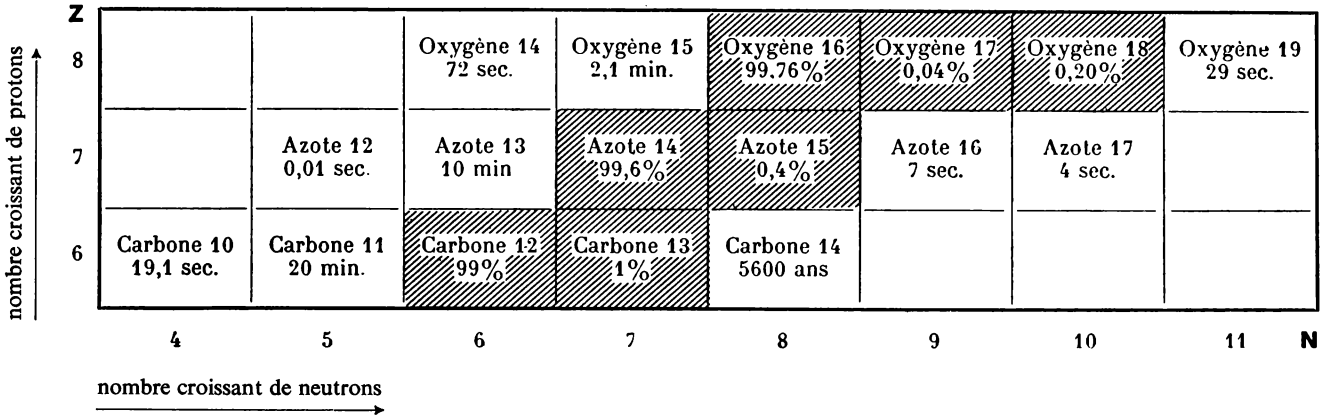
On peut employer les isotopes de deux manières: soit comme « émetteurs de radio-signaux », soit comme « installations miniatures de Rayons X ».

Dans les recherches physiologiques où l'on détermine le taux de passage d'une substance (par exemple un médicament), à travers un organe, ou l'origine des atomes participant à une synthèse biologique, il suffit d'utiliser des substances « marquées », c'est-à-dire formées d'atomes radioactifs pour pouvoir, de l'extérieur du corps, à l'aide d'un compteur, suivre ceux-ci à la trace, sans intervention sanglante.

D'autre part, certaines tumeurs et certains organes ont la propriété d'accumuler des substances ou des atomes déterminés (iode 131). On peut utiliser ce fait soit pour le diagnostic, car l'accumulation varie avec l'état physiologique, soit pour la thérapie, car il est possible d'accumuler une dose radioactive dans une tumeur. Ce dernier mode d'action est particulièrement intéressant pour les tumeurs diffuses. Autre avantage:

[1] Il existe une différence pratique (dépendante du rendement du compteur) entre « dps » qui est le nombre exact de désintégrations par seconde et « cps » qui est le nombre de désintégrations enregistrées par le compteur.

Fragment d'un tableau général des **Isotopes**.



Les cases hachurées renferment les isotopes naturels; on y indique le % isotopique.

Les cases blanches renferment les isotopes artificiels, on y indique la période lorsqu'ils sont radioactifs.

en choisissant judicieusement la période de l'isotope, on évite d'accumuler plus longtemps qu'il n'est indispensable un excès de produit radioactif. L'usage des radio-isotopes est enfin particulièrement aisé et ne nécessite pas d'installation compliquée ou coûteuse (à part les installations de sécurité).

11.13.4. Datage.

Il se forme continuellement, dans la haute atmosphère et en très petite quantité, du carbone 14 par la réaction:

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H\,.$$

Il y a donc dans l'atmosphère du $^{14}CO_2$ en traces à côté du $^{12}CO_2$; on admet que le rapport $\frac{^{12}C}{^{14}C}$ reste constant au cours des siècles.

Le carbone 14 est radioactif; émetteur de β, sa période est de T = 5668 ans. Les végétaux assimilent au cours de leur croissance le CO_2 et sont donc légèrement radioactifs. Les animaux le sont aussi puisqu'ils consomment des végétaux.

Lorsque la vie cesse, il n'y a plus d'apport de ^{14}C et celui-ci décroît de telle sorte qu'après 5668 années, il n'en reste plus que la moitié. Il a donc été possible de calculer la date de la formation des charbons, des pétroles, des bois putréfiés, etc., en utilisant les formules 11.12.1.

11.14. Exercices et problèmes.

1. — Lorsqu'on fait réagir un proton sur un atome d'azote 14, on obtient du carbone 11 et une autre particule. Etablir l'équation nucléaire, et donner sa forme simplifiée.

2. — Mêmes questions pour la réaction de l'hélium sur l'aluminium 27, qui donne le silicium 30 et une autre particule.

3. — Mêmes questions pour la réaction d'un neutron sur l'azote 14. Il se forme du carbone 14 et une autre particule.

4. — Comment expliquez-vous cette équation:

$$^{7}_{4}Be = {}^{7}_{3}Li + \beta^{+}$$

5. — Comment expliquez-vous l'équation:

$$^{228}_{88}Ra = {}^{228}_{89}Ac + \beta^-$$

6. — Ecrire l'équation complète symbolisée par l'expression:

a) $^{9}Be\ (\alpha, n)\ ^{12}C$

b) $^{35}Cl\ (n, p)\ ^{35}S$

c) $^{18}O\ (p, \alpha)\ ^{15}N$

7. — Un atome radioactif a une période de 10 min., l'intensité de la radioactivité est de 100 dps, que sera-t-elle **a)** 10 min. après, **b)** 30 min. après **c)** 1 h. après? Dessiner la courbe de décroissance.

8. — Un atome radioactif M a une masse A et un nombre Z de protons, il se transforme en un autre atome par émission d'une particule α, puis celui-ci à son tour se transforme en un troisième atome par émission d'une particule β. Quels sont la masse et le numéro atomique de ce dernier atome?

9. — Quelle quantité d'énergie (en joules, Kcal, MeV) obtiendra-t-on lors de la fusion de deux protons-grammes et deux neutrons-grammes en noyau d'hélium? On connaît les masses suivantes: p = 1,007825, n = 1,008665 et He = 4,00260.

10. — On prépare le neptunium et le plutonium en bombardant par des neutrons l'uranium 238. Il se forme de l'uranium 239 qui, par désintégration avec émission β donne du neptunium 239. Ce dernier se désintègre en plutonium 239 avec émission de β. Ecrire les réactions.

11. — Qu'obtient-on lorsqu'on projette des noyaux d'hélium 4, sur le plutonium 239 si lors de cette réaction il y a émission de 1 neutron?

12. — Que donnent le ^{120}Sb par émission d'un β^+, le ^{35}S par émission de β^-?

13. — On utilise, pour le traitement du cancer les rayons γ du Co 60 qui, par désintégration, donne du Ni 60, un β. Etablir cette réaction nucléaire.

Réponses.

1. — $^{14}_{7}N + {}^{1}_{1}H = {}^{11}_{6}C + {}^{4}_{2}He$ ou $^{14}N\ (p, \alpha)\ ^{11}C$

2. — $^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He = {}^{30}_{14}Si + {}^{1}_{1}H$ ou $^{27}Al\ (\alpha, p)\ ^{30}Si$

3. — $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n = {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$ ou $^{14}N\ (n, p)\ ^{14}C$

4. — C'est une désintégration du beryllium 7 (atome radioactif); il y a,

à gauche: 4 protons, 3 neutrons à droite: 3 protons, 4 neutrons.

Cette équation est équilibrée car il faut tenir compte de la réaction:

$$\text{Proton} = \text{neutron} + \beta^+.$$

C'est-à-dire la production d'un neutron aux dépens d'un proton.

5. — Le radium 228 est radioactif et se transmute en actinium 228; il y a,

à gauche: 88 protons, 140 neutrons à droite: 89 protons, 139 neutrons

Le déséquilibre apparent vient de ce qu'un neutron a été transformé en un proton par la réaction: neutron = proton + β^-.

6. — **a)** $^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} = {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}\text{n}$

b) $^{35}_{17}\text{Cl} + {}^{1}_{0}\text{n} = {}^{35}_{16}\text{S} + {}^{1}_{1}\text{H}$

c) $^{18}_{8}\text{O} + {}^{1}_{1}\text{H} = {}^{15}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He}$

7. — **a)** 50; **b)** 12,5; **c)** 1,56. Courbe analogue à celle de la p. 225.

8. —

$$\overset{A}{Z}\text{M} \xrightarrow{\alpha} \overset{A-4}{Z-2}\text{M} \xrightarrow{\beta} \boxed{\overset{A-4}{Z-1}\text{M}}$$

9. — Lors de cette fusion, il y a une perte de masse de:

$2 \,.\, 1{,}007825 + 2 \,.\, 1{,}008665 - 4{,}00260 = 0{,}0308$ [g]

$E = m.\, c^2 = 0{,}03038 \,.\, 10^{-3} \,.\, 9 \,.\, 10^{16} = \mathbf{2{,}75 \,.\, 10^{12}}$ joules

soit encore $\mathbf{6{,}6 \,.\, 10^{11}}$ **cal** et $\mathbf{6{,}6 \,.\, 10^{8}}$ **Kcal.**

et $\mathbf{1{,}7 \,.\, 10^{31}}$ **eV** soit $\mathbf{1{,}7 \,.\, 10^{25}}$ **MeV**

10. — $^{238}_{92}\text{U} + \text{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\text{U}$ $\qquad {}^{239}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + \beta$ $\qquad {}^{239}_{93}\text{Np} \rightarrow {}^{239}_{94}\text{Pu} + \beta$

11. — $^{239}_{94}\text{Pu} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{242}_{96}\text{Cm} + \text{n}$

(C'est ainsi qu'on prépare le Curium).

12. — $^{120}_{50}\text{Sb} \rightarrow {}^{120}_{49}\text{Sn} + \beta^+$ $\qquad$ (car $\text{p} \rightarrow \text{n} + \beta^+$)

$^{35}_{16}\text{S} \rightarrow {}^{35}_{17}\text{Cl} + \beta$ $\qquad$ ($\text{n} \rightarrow \text{p} + \beta$)

13. — $^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + \beta + \gamma$

QUATRIÈME PARTIE

Chimie organique

CHAPITRE 12

GÉNÉRALITÉS

12.1. Introduction.

Les anciens savaient déjà extraire, des organismes du règne animal et du règne végétal, de nombreuses substances qu'ils utilisaient: remèdes, teintures, poisons, parfums, etc.

Avec les connaissances acquises par la chimie nouvelle des composés et des corps simples, on constate que toutes ces substances sont des combinaisons du carbone avec d'autres éléments, notamment avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote...

On pensait néanmoins au début du XIXe siècle que seule la nature pouvait dans la cellule vivante élaborer ces composés et que pour leur formation, une énergie chimique particulière (vis vitalis) entrait en jeu.

Cependant en 1828, Woehler démontra qu'on pouvait obtenir l'**urée** $CO(NH_2)_2$, **substance organique**, par une réaction chimique de laboratoire (transformation du cyanate d'ammonium en urée).

Au cours du XIXe siècle, les découvertes dans ce domaine se multiplièrent et c'est par milliers que les composés dérivés du carbone furent préparés et étudiés quant à leurs propriétés et leur constitution chimique. Les causes qui provoquent la formation des molécules sont donc de même nature pour les dérivés du carbone que pour les autres éléments. En effet, parmi ces substances, la plupart étaient des corps nouveaux: matières colorantes et odorantes, produits pharmaceutiques, etc. Mais d'autres s'identifiaient avec des substances jusqu'alors extraites des organismes végétaux et animaux. On a pourtant conservé le nom de **chimie organique** à ce domaine de la chimie qui devrait plus exactement s'appeler **chimie des combinaisons du carbone.**

On a étudié et classé plusieurs centaines de mille combinaisons carbonées, tandis que les combinaisons des autres éléments se comptent seulement par quelques dizaines de milliers.

Quelques chiffres permettront de se rendre compte de l'immense essor de la chimie organique depuis la découverte de Woehler. En 1880, près de 12 000 composés organiques étaient connus. Ce nombre a passé à environ 150 000 en 1910 et à plus de 500 000 en 1940.

Pendant longtemps, les chimistes se sont surtout attachés à synthétiser des composés organiques et à en imaginer la constitution. Dès la fin de la première guerre mondiale, les progrès de la physique et de la chimie physique ont permis d'établir des relations entre les propriétés physiques et chimiques d'une part et la constitution moléculaire d'autre part. C'est ainsi que le mécanisme de beaucoup de réactions organiques a pu être élucidé.

L'atome de carbone est **tétravalent**, puisqu'il possède 4 électrons externes. Le nombre de ses combinaisons semblerait donc devoir être limité par cette tétravalence. Avec l'hydrogène monovalent, par exemple, le carbone ne devrait former que l'unique combinaison CH_4. Les valeurs mentionnées ci-dessus montrent que tel n'est pas le cas et l'expérience prouve qu'il existe un grand nombre de combinaisons du carbone avec l'hydrogène qu'on désigne sous le nom général d'**hydrocarbures**. Comparés au composé CH_4, tous les hydrocarbures ont une masse moléculaire plus grande. Il faut en conclure que les **molécules de ces composés renferment plusieurs atomes de carbone.**

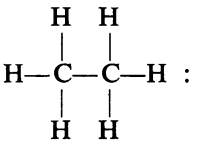
L'élément carbone a donc des propriétés propres qui expliquent son comportement particulier. C'est ce que nous exposerons brièvement dans les paragraphes suivants. Nous donnerons également quelques principes de base expliquant les principaux mécanismes de réaction, sans entrer dans le détail, ce qui dépasserait le cadre de cet ouvrage.

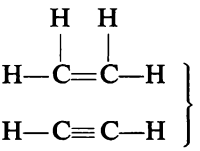
12.2. Structure des composés organiques.

Ce qui distingue l'atome de carbone des autres éléments, c'est son aptitude à se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes droites ou ramifiées, dont certaines peuvent avoir une longueur presque illimitée, et des cycles (chaînes fermées). Ces chaînes de carbone fixent

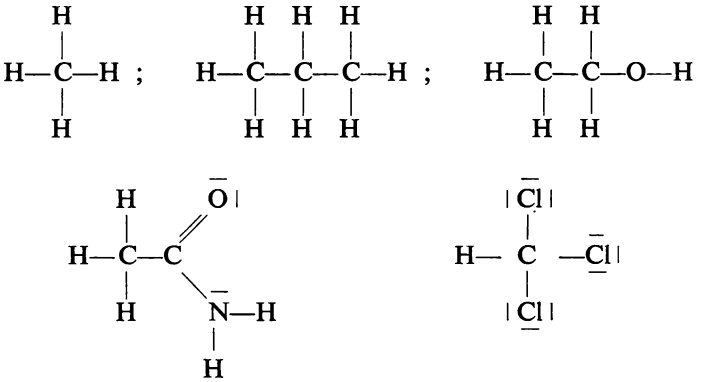
sur les électrons restés libres des atomes d'hydrogène (principalement), d'oxygène, d'azote, de soufre ou d'halogène. Les liaisons sont essentiellement des covalences.

Si, la plupart du temps, les liaisons entre les atomes de carbone sont **simples** (un seul doublet de liaison), elles peuvent toutefois être, dans certaines molécules, **doubles** ou **triples** (deux ou trois doublets de liaison).


: hydrocarbure **saturé** à chaîne droite


hydrocarbures **non saturés**

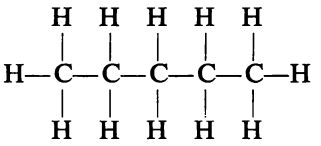
Voici quelques exemples de structure de composés organiques simples :



A partir de 4 atomes de carbone, on peut avoir pour une même formule moléculaire plusieurs dispositions différentes des atomes de carbone.

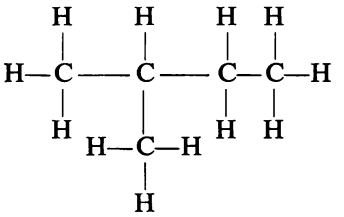
Ces diverses structures représentent les différents **isomères** issus d'une même formule moléculaire.

C'est ainsi que pour C_5H_{12}, on obtient les trois isomères suivants:

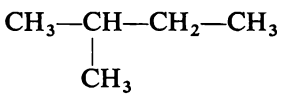


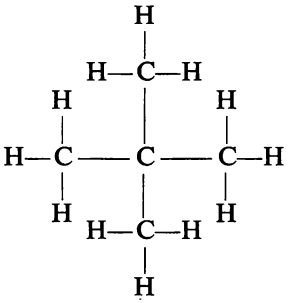
ou plus simplement

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

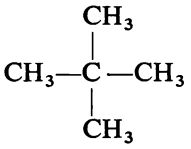


ou





ou



Les deux derniers isomères ont des chaînes dites **ramifiées.**

Quel que soit l'hydrocarbure à chaîne normale ou ramifiée, ouverte ou fermée, nous aurons trois espèces de groupes carbonés, appelés fonctions hydrocarbures, sur lesquels on peut opérer une substitution:

Le groupe $—CH_3$

relié à la chaîne par une seule valence. C'est une fonction hydrocarbure primaire (3 hydrogènes substituables).

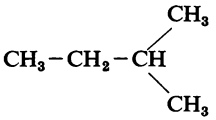
Le groupe $—CH_2—$

relié à la chaîne par deux valences. C'est une fonction hydrocarbure secondaire (2 hydrogènes substituables).

Le groupe 

relié à la chaîne par trois valences. C'est une fonction hydrocarbure tertiaire (1 hydrogène substituable).

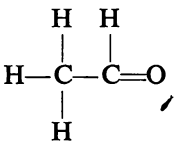
Exemple: 2 méthyl butane (isopentane).

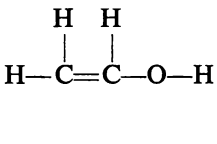


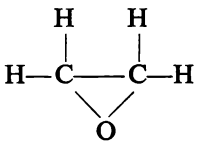
possède trois fonctions hydrocarbure primaire, une fonction hydrocarbure secondaire et une fonction hydrocarbure tertiaire.

A côté de l'**isomérie structurale de position**, où l'on retrouve dans tous les isomères les mêmes types de liaison et de fonctions: C–C et C–H, il existe une **isomérie de constitution**: les isomères ne possèdent pas le même type de chaîne, ni la même fonction chimique.

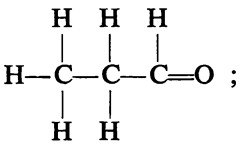
C_2H_4O peut, par exemple, donner les 3 isomères de constitution suivants:

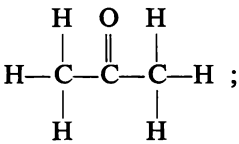


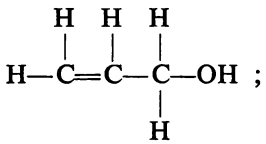


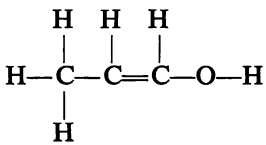


De même, pour C_3H_6O, on peut avoir:

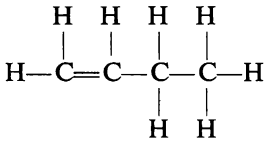


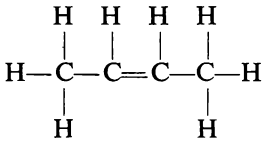


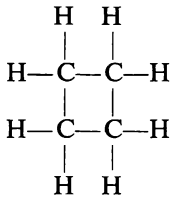


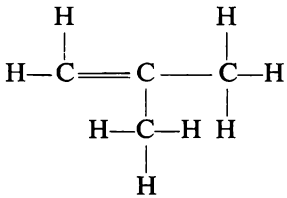


Enfin, à la formule moléculaire C_4H_8, peuvent correspondre les formules développées:



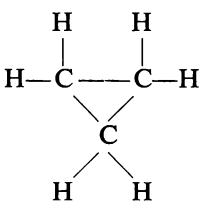


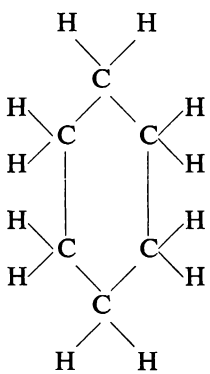




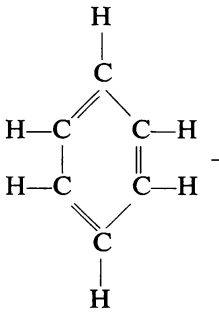
Quant aux composés à chaîne carbonée fermée, ils peuvent exister théoriquement dès trois atomes de carbone. Toutefois, la formation d'un cycle entraîne des déformations des angles valentiels plus ou moins importantes selon le nombre d'atomes de carbone inclus dans l'anneau et, par voie de conséquence, une stabilité variable pour les composés cycliques.

Les chaînes fermées peuvent ne comporter que des liaisons simples, tels les composés:





ou comprendre aussi des doubles liaisons. **Les plus importantes de ces chaînes fermées sont celles à doubles liaisons alternées avec des liaisons simples** et plus particulièrement celles à 6 atomes de carbone (benzène):



Cette chaîne est généralement représentée par un hexagone, où l'on sous-entend les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qu'ils portent.



Signalons pour terminer que nous nous sommes contentés de présenter des structures développées dans un seul plan **(isomérie plane).** Pour l'explication de certaines propriétés chimiques ou de certains résultats expérimentaux, cette représentation est insuffisante et il faut avoir recours à un développement dans l'espace **(stéréoisomérie).**

CHAPITRE 13

LES HYDROCARBURES

13.1. Nomenclature.

13.1.1. Principe.

Toute formule comprend une chaîne carbonée principale (droite ou cyclique), qui fournit la racine du nom cherché. Celle-ci indique le nombre d'atomes de carbone correspondant à cette chaîne.

Les particularités sont traduites par des suffixes ou des préfixes qui complètent la racine du nom cherché. Parmi ces particularités, citons:

a) le **degré d'insaturation**;

b) les chaînes latérales (ou **radicaux**) rattachées à la chaîne principale;

c) les groupements d'atomes (ou **groupements fonctionnels**) conférant à la molécule des propriétés qui lui sont propres.

A part la nature de ces particularités, il faut en mentionner, par un numéro, la position dans la chaîne principale.

Nous donnons ci-dessous les règles principales, limitées aux cas simples, en réservant aux chapitres se rapportant aux groupements fonctionnels l'introduction des suffixes les désignant.

13.1.2. Règles de nomenclature des hydrocarbures et de leurs radicaux.

a) Longueur de la chaîne.

Elle est indiquée par une racine. Pour les quatre premiers termes, la racine est particulière, mais dès la chaîne à cinq atomes de carbone, ce sont les préfixes grecs qui sont utilisés.

Nombre de carbones	Racine
1	**méth-**
2	**éth-**
3	**prop-**
4	**but-**
5	**pent-**
6	**hex-**
7	**hept-**
etc.	

b) Degré d'insaturation.

Nature des liaisons entre les atomes de C	Suffixe
uniquement covalence simple	**-ane**
présence de double covalence	**-ène**
présence de triple covalence	**-yne**

c) Radicaux.

Un radical est une chaîne hydrocarbonée qui possède un électron célibataire résultant de l'enlèvement d'un atome d'hydrogène. Son nom indique le nombre d'atomes de carbone, en utilisant les racines énumérées ci-dessus, auxquelles s'ajoute le suffixe **-yle.**

d) Répétition d'un groupement ou d'une caractéristique.

Dans ce cas, le nom du radical ou du groupement caractéristique est précédé du préfixe numéral **di-**, **tri-**, **tétra-**, etc.

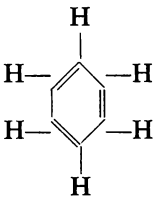
e) Cycles saturés.

Le nom est établi en appliquant les règles a) et b), il est précédé du préfixe **cyclo-**. Les cycles saturés forment la **série alicyclique.**

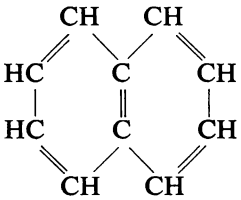
f) Cycles non-saturés.

Nous ne retiendrons que les cycles non-saturés appartenant à la **série aromatique** ainsi dénommée parce que ses composés sont doués

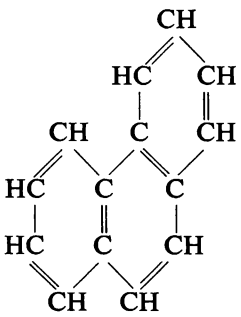
d'une odeur pénétrante. Ils dérivent du benzène. Ils portent des noms particuliers dont nous retiendrons les principaux:



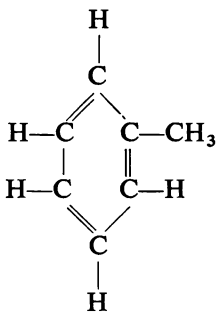
C_6H_6
Benzène



$C_{10}H_8$
Naphtalène



$C_{14}H_{10}$
Phénantrène

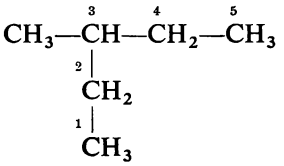


$C_6H_5—CH_3$
Méthyl-benzène ou Toluène

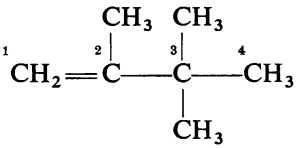
Le nom de l'hydrocarbure est établi, à partir des règles énoncées ci-dessus, en choisissant la chaîne la plus longue possible comme chaîne principale et en énumérant et localisant les chaînes latérales et les caractéristiques qui s'y rattachent. Les atomes de la chaîne principale sont numérotés de façon à obtenir les nombres les plus bas possibles pour les chaînes latérales que l'on classe par ordre de complexité croissante.

Exemples.

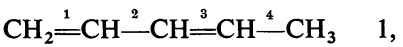
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ Butane



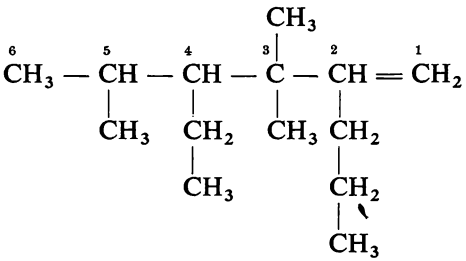
3-Méthyl-pentane



2, 3, 3 triméthyl-1-butène



1, 3 pentadiène

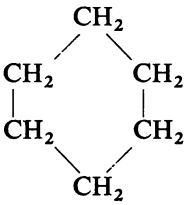


3, 3, 5 triméthyl-4-éthyl-2-propyl-1-hexène

Tableau des hydrocarbures à chaîne ouverte

Carbures saturés C_nH_{2n+2}	**Carbures éthyléniques** C_nH_{2n}	**Carbures acétyléniques** C_nH_{2n-2}
CH_4 Méthane		
C_2H_6 Ethane	C_2H_4 Ethène (ou Ethylène)	C_2H_2 Ethyne (ou Acétylène)
C_3H_8 Propane	C_3H_6 Propène	C_3H_4 Propyne
C_4H_{10} Butane	C_4H_8 Butène	C_4H_6 Butyne
C_5H_{12} Pentane	C_5H_{10} Pentène	C_5H_8 Pentyne
saturés	non saturés	
liaisons simples	une double liaison	une triple liaison

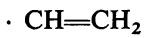
série grasse ou aliphatique



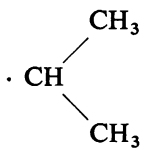
cyclohexane

Remarques.

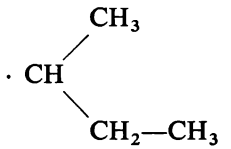
— Certains radicaux portent des noms particuliers. Nous citerons les plus usités ci-dessous:



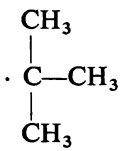
éthènyl ou **vinyl**



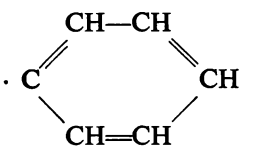
isopropyl



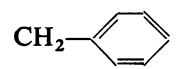
sec-butyl



tert-butyl



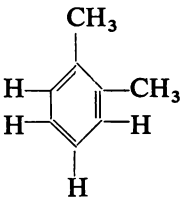
phényl



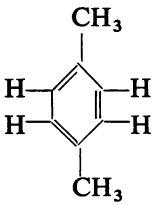
benzyl

— Pour déterminer la position des chaînes latérales ou des groupements fonctionnels sur le noyau benzènique, on peut soit numéroter les

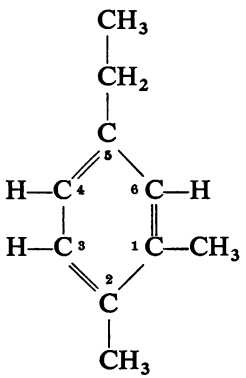
atomes (dans le sens des aiguilles d'une montre) à partir de la fonction caractéristique, soit, dans le cas du benzène disubstitué, utiliser les préfixes ortho- ou o- (position 1, 2) méta- ou m- (1, 3) et para- ou p- (1, 4).



1, 2 diméthylbenzène ou o-méthyltoluène

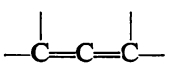


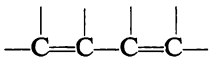
1,4 diméthylbenzène ou p-méthyltoluène

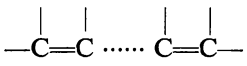


1,2 diméthyl 5 éthylbenzène

— Lorsque la même molécule renferme deux doubles ou triples liaisons, leur position relative peut être:

cumulée  (seulement pour les doubles liaisons)

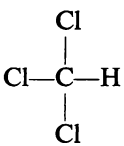
conjuguée 

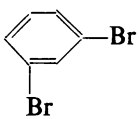
isolée 

— Les atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure peuvent être remplacés par d'autres groupements monovalents que des radicaux hydrocarbonés, par exemple par un atome d'halogène. Dans ce cas, le nom de l'halogène (terminé par -o) sert de préfixe (accompagné du numéro servant à sa localisation dans la chaîne).

Exemple.

$CH_3—CH_2—CHCl—CH_3$ 2 chlorobutane

 trichlorométhane (ou chloroforme)

 1,3 dibromobenzène

La nomenclature des autres groupements fonctionnels sera étudiée en même temps que leurs propriétés (voir chapitres 15 et 16).

13.2. Principaux types de réactions.

On trouvera ici la simple énumération des principaux types de réaction illustrés par quelques exemples. Le détail de leurs mécanismes sera étudié au chapitre 21.

13.2.1. Réaction de substitution.

Les hydrocarbures saturés ne peuvent donner de dérivés que par une réaction de substitution au cours de laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes ou groupes d'atomes qui occupent les valences libérées par le départ de l'hydrogène. Par exemple: lors de l'action du chlore sur l'éthane C_2H_6, on substitue à un atome d'hydrogène, un atome de chlore avec formation concomitante d'acide chlorhydrique HCl.

$$C_2H_6 + Cl_2 = \underset{\text{chloro éthane}}{C_2H_5Cl} + HCl \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + HCl\,.$$

13.2.2. Réaction d'addition.

Les composés non saturés ont toujours tendance à réagir en ramenant la liaison double ou triple à une simple liaison (ils sont donc en général assez instables), et en fixant sur les valences disponibles (une double liaison se réduisant à une simple liaison donne deux valences libres sur la chaîne) des atomes ou des groupes d'atomes.

Une réaction de ce genre est dite d'addition. Elle permet de caractériser les composés non saturés.

Selon la nature du réactif, l'addition sera symétrique (exemple a) ou asymétrique (exemples b et c). Elle permet l'introduction de groupements fonctionnels.

Exemples:

a) $C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$ ou en développant la chaîne
$CH_2 = CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl - CH_2Cl$
Ethène 1-2 dichloro-éthane

b) $C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl_2$ ou, en développant la chaîne:
$CH_2 = CH_2 + HCl = CH_3 - CH_2Cl$
chloroéthane

c) $C_2H_4+H_2O = C_2H_5OH$ ou
$CH_2 = CH_2+H_2O = CH_3-CH_2OH$
éthanol

13.2.3. Réaction d'élimination.

Par perte de deux atomes sur un hydrocarbure saturé, on crée un deuxième lien de covalence entre deux atomes de carbone, augmentant ainsi le degré d'insaturation.

$$CH_3-CHOH-CH_3 = H_2O+CH_2 = CH-CH_3$$
propène

13.3. Présentation de quelques hydrocarbures.

13.3.1. Généralités sur les hydrocarbures.

Les premiers termes des hydrocarbures de la série aliphatique sont des gaz à la température ordinaire. Pour les hydrocarbures saturés, les quatre premiers termes jusqu'à C_4H_{10} (butane) sont gazeux, les onze suivants jusqu'à $C_{15}H_{32}$ (pentadécane) sont liquides.

Les termes supérieurs sont solides.

D'une façon générale, mais non absolue, on constate en chimie organique que les corps gazeux sont formés de molécules légères, dont le nombre d'atomes de carbone est peu élevé, et que les corps solides sont constitués par de grosses molécules dont le nombre d'atomes de carbone est souvent considérable.

Exemples: Transformation du gaz acétylène en caoutchouc (Buna). — Transformation des huiles lourdes en essence (en brisant les molécules d'où le nom d'essence de cracking).

Les hydrocarbures sont les constituants d'un grand nombre de produits naturels. Ils se forment par la décomposition à l'abri de l'air de matières organiques, végétales et animales sous l'action de ferments. Ils constituent les pétroles, les bitumes, les asphaltes, ainsi que les résines de certaines huiles essentielles de végétaux (l'heptane C_7H_{16} est un

constituant de l'huile de pin de Californie). Le caoutchouc extrait du latex des hévéas et des ficus est un hydrocarbure non saturé.

Les hydrocarbures de la série cyclique, notamment ceux de la série aromatique, sont les constituants du goudron de houille. Ils existent aussi dans certains pétroles.

Tous les hydrocarbures sont combustibles.

13.3.2. Exemples d'hydrocarbures.

Le méthane CH_4. — Le méthane ou gaz des marais se forme par la décomposition des matières organiques immergées sous l'eau (gaz d'égouts). Il se dégage des gisements houillers, sous forme de grisou dont il constitue 90%.

C'est un constituant du gaz de houille et des gaz naturels.

Il donne des produits de substitution, spécialement avec les halogènes. Avec le chlore par exemple, par substitution de trois hydrogènes, on obtient $CHCl_3$, le chloroforme, utilisé comme anesthésique.

Le tétrachlorure de carbone CCl_4 (substitution de quatre atomes Cl aux quatre atomes H) est un bon dissolvant des graisses et des résines, utilisé comme liquide extincteur.

L'iodoforme CHI_3, est un solide jaune, utilisé comme antiseptique.

Ethylène C_2H_4 ou gaz oléfiant. Se trouve en faible proportion dans le gaz de houille. Hydrocarbure non saturé, il donne des produits d'addition spécialement avec le chlore:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl - CH_2Cl\,.$$

Acétylène C_2H_2. — Gaz préparé industriellement depuis la fin du XIXe siècle par l'action de l'eau sur le carbure de calcium.

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\,.$$

$$\begin{matrix} & Ca & \\ \diagup & & \diagdown \\ C & \equiv & C \end{matrix} + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + HC{\equiv}CH$$

Utilisé au début comme gaz d'éclairage, l'acétylène est aujourd'hui une matière de première importance dans l'industrie chimique, pour la préparation de nombreux dérivés (alcool, aldéhyde, acide acétique, caoutchouc de synthèse).

L'acétylène brûle avec une flamme très chaude. On l'emploie pour la soudure autogène de pièces métalliques (chalumeau oxyacétylénique).

Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures.

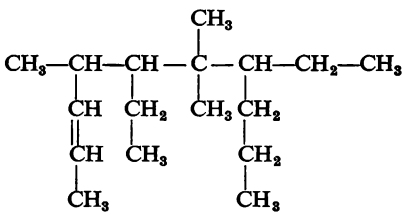
13.4. Exercices.

1. — Rechercher la formule des composés suivants:

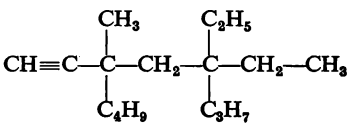
a) 4 méthyl 4 isopropyl 5 tert-butyl 3 vinyl octane
b) 3 méthyl 4 éthyl 4 secbutyl 2 heptène
c) 2 méthyl 1-3 butadiène
d) tétraméthyl méthane
e) 6 éthyl 6 (3-butynyl) 2-4 dodécadiyne
f) 1 phényl pentane
g) o-benzyltoluène
h) 2, 4, 6 trichlorotoluène
i) 2, 2 diméthyl 4 tert-butyl 4 nonène
k) isopropyl benzène
l) trinitrotoluène-2-4-6

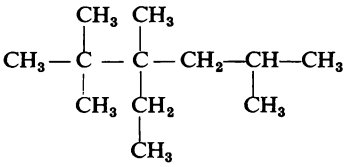
2. — Donner le nom des composés suivants:

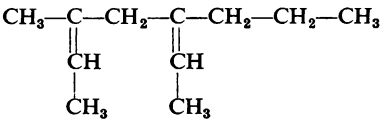
a)

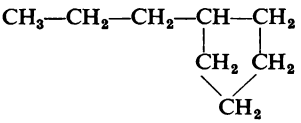


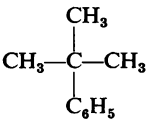
b)

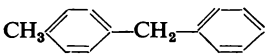


c) 

d) 

e) 

f) 

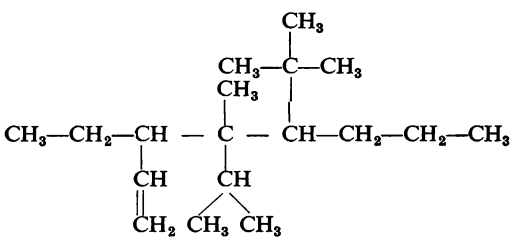
g) 

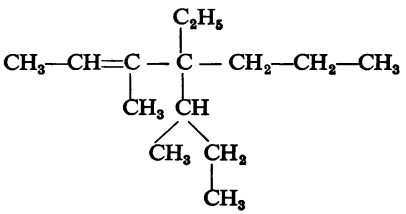
3. — Donner la formule brute générale pour un hydrocarbure à n atomes de carbone:

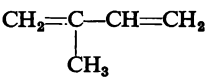
a) saturé aliphatique
b) saturé alicyclique
c) à une double liaison
d) à deux doubles liaisons
e) à une triple liaison

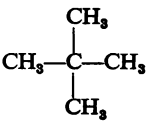
Quelle remarque peut-on faire concernant certaines de ces formules?

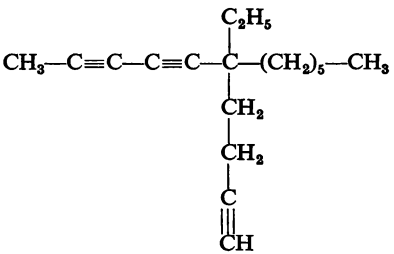
Réponses.

1. — a) 

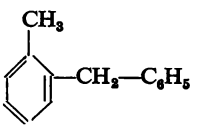
b) 

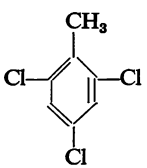
c) 

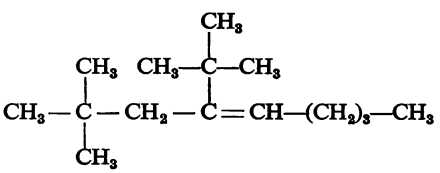
d) 

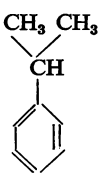
e) 

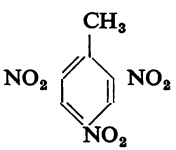
f) $C_6H_5-(CH_2)_4-CH_3$

g) 

h) 

i) 

k) 

l) 

2. — a) 4, 6, 6 triméthyl 5, 7 diéthyl 2 décène
b) 6 méthyl 4, 4 diéthyl 6 éthynyldécane
c) 2, 2, 3, 5 tétraméthyl 3 éthylhexane ou 2,4 diméthyl 4 tertbutyl hexane

d) 3 méthyl 5 propyl 2, 5 heptadiène
e) propylcyclopentane ou 1 cyclopentylpropane
f) tert-butylbenzène ou 2 méthyl 2 phénylpropane
g) p-benzyltoluène

3. — a) C_nH_{2n+2}
b) C_nH_{2n}
c) C_nH_{2n}
d) C_nH_{2n-2}
e) C_nH_{2n-2}

Remarque. — La formule brute n'est pas suffisante pour déterminer la catégorie à laquelle appartient un composé. En effet, la fermeture de la chaîne équivaut à la formation d'un doublet π (comparer formules b et c). De même, la présence de 2 doublets π dans une molécule formant deux doubles liaisons distinctes (d) ou une triple liaison (e) conduit à la même formule brute.

Les fréons sont des dérivés fluorés (et chlorés) des hydrocarbures saturés, non toxiques ils détruisent malheureusement l'ozone de la Ht atmosphère. Facilement liquéfiables, on les utilise comme agents propulseurs dans les aérosols. Ce sont des solvants. Ils trouvent aussi un emploi dans les extincteurs, car non combustibles.

Les fréons sont symbolisés par F suivi d'un chiffre indiquant le nombre de C moins I puis le nombre de H + I et enfin le nombre de F. Le Chlore occupe les valences libres.

Exemples. — F.I.1 - CCl_3F trichlorofluorométhane
F.I.2 - CCl_2F_2 dichlorofluorométhane
F.I.I.4 - $CClF_2CClF_2$ dichlorotétrafluoroéthane

CHAPITRE 14

NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES

14.1. Généralités.

Il est essentiel en ce début d'étude de la chimie organique de rappeler quelques notions fondamentales importantes et d'étudier le mécanisme de formation d'un doublet de liaison pour lui-même, avant d'aborder le cas du carbone en particulier.

14.1.1. Forme des orbitales.

Au chapitre 1, nous avons défini l'orbitale comme étant la « région de l'espace où la probabilité de rencontrer une paire d'électrons ou un électron célibataire est maximale ». Cette notion vient de l'étude du mouvement des électrons autour du noyau. C'est un modèle commode pour l'explication des phénomènes observés et des mécanismes.

Deux facteurs entrent en ligne de compte dans l'étude des orbitales:

1) l'**énergie de l'électron** qui détermine la **couche**;

2) la **disposition spatiale** du nuage électronique qui détermine le **niveau.**

La forme des orbitales a été établie par le calcul, basé sur la mécanique ondulatoire qui tient compte de la double nature, corpusculaire et ondulatoire, de l'électron. Les formes des niveaux les plus simples (s et p) ont été présentées au chapitre 1, les autres (d et f) sont beaucoup plus complexes.

Comme les liaisons se font par l'intermédiaire des électrons s et p de la couche externe, la connaissance de ces deux seules formes est suffisante en chimie organique pour comprendre le mécanisme des liaisons et leurs propriétés. Dans ce domaine, en effet, elles sont toutes de nature covalente et résultent du recouvrement de deux orbitales contenant chacune un électron célibataire.

14.1.2. **Orbitales de liaison** (v. 2.7.2).

Lorsque deux atomes se rapprochent il y a recouvrement des orbitales et deux forces se font sentir:

a) attraction noyaux-électrons;

b) répulsion des noyaux.

Il en résulte une énergie totale dont la valeur varie selon la distance l qui sépare les noyaux. Le système se stabilise à la distance où l'énergie totale est la plus basse.

Selon la forme, le nombre et l'orientation des orbitales à électron célibataire, servant à établir le doublet de liaison, deux types de recouvrement sont possibles:

1) par **fusion longitudinale** ou **liaison sigma** (σ).

Le recouvrement se fait selon un axe commun aux deux orbitales. Un tel cas peut se produire entre orbitales s et s

orbitales s et p

orbitales p et p

Il en résulte une orbitale unique englobant les deux noyaux, entre lesquels se situe le maximum de densité électronique. Le doublet de liaison jouit de peu de liberté.

Exemples:

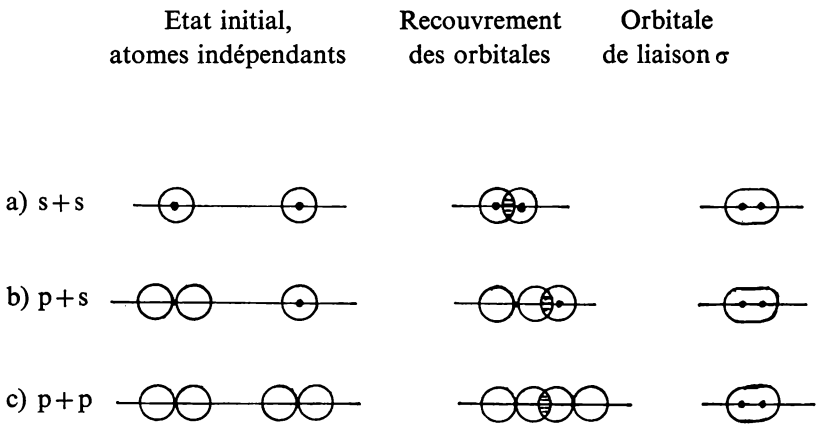


Fig. 14.1.

a) Formation de la molécule H_2
b) Formation de la molécule HCl
c) Formation de la molécule Cl_2.

2) par **fusion latérale** ou **liaison pi** (π).

Les axes des deux orbitales qui se rapprochent, puis se recouvrent, sont parallèles. Ce type de recouvrement ne peut se réaliser qu'entre deux orbitales p et complète une liaison sigma. Il ne peut exister seul. Les covalences doubles ou triples dans les hydrocarbures non saturés comprennent donc:

1 liaison σ

et 1 (ou 2) liaisons π

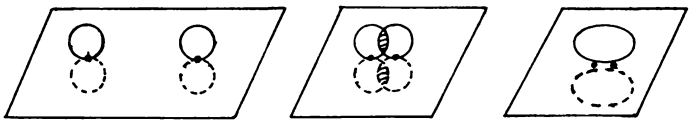


Fig. 14.2. Détail de la liaison π

Lors de la formation de la liaison π, il y a raccourcissement de la distance entre les deux noyaux (interaction de l'orbitale π sur l'orbitale σ). D'autre part, à cause de leur position excentrique, les électrons du doublet π jouissent d'une plus grande liberté que ceux du doublet σ, ils sont plus mobiles, les composés non saturés sont donc en général moins stables, plus réactifs.

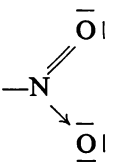
Les atomes qui constituent les molécules forment entre eux des angles dont la valeur dépend des conditions géométriques énoncées ci-dessus. Les molécules ont donc une architecture spatiale bien déterminée.

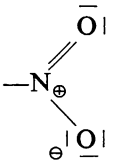
14.1.3. Cas de la covalence de coordination.

En chimie organique, on est amené à considérer ce type de liaison comme une covalence simple entre ions. Ces ions sont obtenus par le passage d'un des électrons de la paire mise en jeu par l'atome donneur dans l'orbitale vacante de l'atome receveur.

Exemple: groupement nitro — NO_2

Formule développée:



qui devient  par le fait de l'électronégativité différente de N et O (v. 1.2.7)

14.2. Structure du carbone dans les différents types d'hydrocarbures.

14.2.1. Généralités.

Dans les composés organiques, le carbone est tétravalent. Les quatre électrons célibataires dont il a besoin pour établir les doublets de liaison résultent de la redistribution des électrons externes (structure activée: $2\,s^1\,2\,p^3$). L'apport d'énergie nécessité par l'activation est compensé par l'établissement de nouvelles liaisons et la stabilisation qui en découle.

Toutefois, l'activation ne suffit pas pour expliquer la structure exacte des molécules d'hydrocarbures. En effet, l'étude de la molécule du méthane CH_4, par exemple, a montré que les quatre atomes d'hydrogène sont disposés symétriquement par rapport à l'atome de carbone (ils se placent aux quatre sommets d'un tétraèdre, dont le centre est occupé par le carbone) et tous équivalents entre eux. Il a donc fallu considérer que l'activation s'accompagne d'une modification de la forme des orbitales. C'est ce qu'on appelle l'**hybridation**. Les nouvelles orbitales dérivent des premières, elles sont en nombre égal avec elles, mais d'énergie supérieure. A nouveau, cette augmentation d'énergie est compensée lors de la formation de liaisons, car la forme des orbitales hybridées permet un meilleur recouvrement, amenant une plus grande stabilisation.

Il y a trois types d'hybridation qui correspondent aux trois possibilités de liaison des carbones entre eux, qui sont:

14.2.2. Carbone lié par une covalence simple.

C'est le cas où l'hybridation est maximum. Les trois orbitales p s'hybrident avec l'orbitale s pour former quatre orbitales hybrides $\mathbf{sp^3}$.

C'est l'**hybridation tétraédrique** (fig. 143), où les axes des quatre nouvelles orbitales forment entre eux des angles de 109° environ.

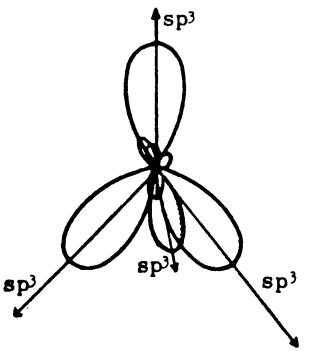


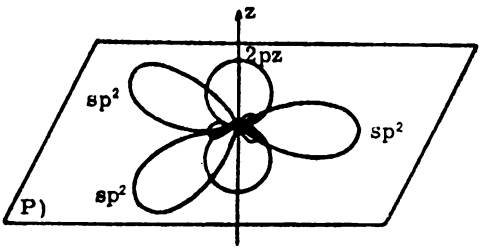
Fig. 14.3.

Les 4 orbitales hybrides sp^3 forment 4 liaisons σ, avec une libre rotation possible autour de chaque axe.

14.2.3. Carbone lié par double covalence.

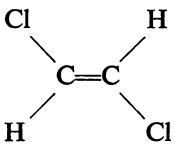
Les deux atomes de carbone voisins se lient par deux covalences normales, dont l'une est σ et l'autre π. Ce recouvrement latéral a lieu avec une orbitale p non hybridée. Les deux autres s'hybrident avec l'orbitale s et forment trois orbitales hybrides $\mathbf{sp^2}$, situées dans un plan P, lui-même perpendiculaire à l'axe de l'orbitale p non hybridée. C'est l'**hybridation trigonale** (fig. 14.4), où les axes des orbitales sp^2 forment entre eux des angles de 120°.

Fig. 14.4.

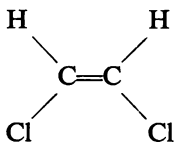


La présence de la liaison π rend le système rigide et empêche toute rotation autour de la liaison σ. Il en résulte l'existence de deux isomères pour les composés di-substitués.

Exemple:



trans 1,2 dichloro-éthène

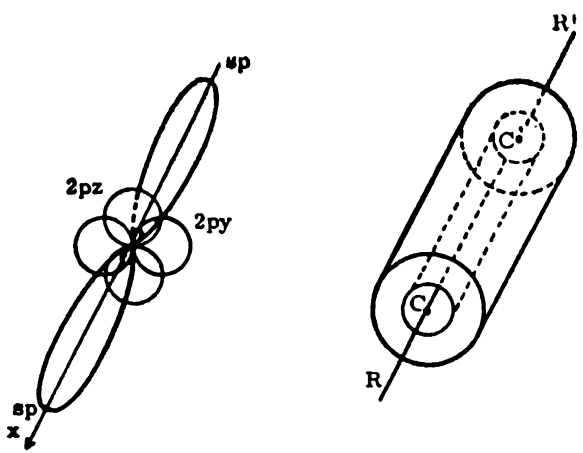


cis-1,2 dichloro-éthène

14.2.4. Carbone lié par triple covalence.

Les deux atomes de carbone voisins se lient par trois covalences normales, dont l'une est σ et les deux autres π. Les deux recouvrements latéraux ont lieu avec deux orbitales p non hybridées. La dernière s'hybride avec l'orbitale s pour former deux orbitales hybrides **sp**, opposées et d'axe commun. C'est l'**hybridation digonale**. (fig. 14.5).

Fig. 14.5

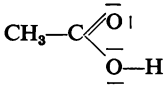


La présence des deux orbitales π, perpendiculaires l'une à l'autre, engendre une symétrie de révolution qui se traduit par la formation d'un cylindre axial où se déplacent quatre électrons. L'ensemble est plus stable que la double liaison. Une réaction d'addition est plus difficile à effectuer sur une triple covalence que sur une double.

14.2.5. Exercices.

1. — Développer la molécule du 2 méthyl-5 vinyl-3 hexyne. Indiquer la nature de chaque liaison, ainsi que l'hybridation de chaque atome de carbone.

2. — Dans la formule



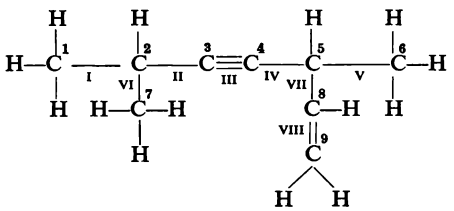
indiquer quelle est l'hybridation de chaque atome de carbone.

3. — La chaîne d'un hydrocarbure saturé non ramifié est-elle rigoureusement droite? Pourquoi?

4. — La chaîne carbonée du 1, 3 butadiyne est-elle rigoureusement droite? Pourquoi?

Réponses.

1. —



Toutes les liaisons entre C et H sont des liaisons σ.

Les liaisons C−C (I, II, IV, V, VI et VII) sont des liaisons σ.

La double liaison C=C (VIII) comprend une liaison σ et une π.

La triple liaison C≡C (III) comprend une liaison σ et deux π.

Les carbones 1, 2, 5, 6 et 7 ont une hybridation sp^3, les atomes 8 et 9 sont sp^2 et les atomes 3 et 4 sp.

2. — Le carbone de la fonction hydrocarbure primaire $-CH_3$ a une hybridation sp^3, l'autre une hybridation sp^2, à cause de la double covalence avec l'oxygène.

3. — Non, puisque les angles valenciels sont de 109° (tous les atomes de carbone ont une hybridation sp^3).

4. — Oui, car dans H—C≡C—C≡C—H, les quatre atomes de carbone ont une hybridation sp. Les cinq liaisons σ ont donc un axe commun.

14.3. Effets structuraux dans les molécules organiques.

La molécule organique est formée d'un squelette carboné, porteur de groupements fonctionnels. Chacun de ces groupements fonctionnels confère certaines propriétés à la molécule, mais le même groupement fonctionnel ne se comporte en général pas exactement de la même manière selon qu'il est contenu dans une molécule aliphatique, alicyclique ou aromatique (voir 13.1.2). Il y a une interaction des groupements fonctionnels qui détermine le comportement chimique des fonctions organiques et leur réactivité. Ce sont ces interactions que nous nous proposons d'étudier ici. Elles s'exercent sur les doublets de liaison qui en subissent plus ou moins l'influence selon leur degré de mobilité.

14.3.1. Induction et effet inductif.

Ce phénomène se rapporte à la liaison σ et se rattache à la notion de polarité (voir chapitre 2.7.2).

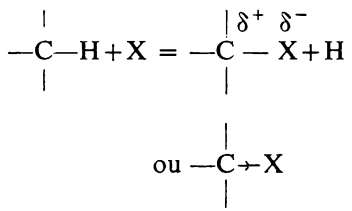
En général, le doublet n'est pas partagé symétriquement entre les deux atomes liés par covalence, mais se déplace vers l'atome le plus électronégatif.

Dans un hydrocarbure saturé, on peut toutefois considérer que le doublet de liaison entre C et H est partagé symétriquement (vu la faible différence d'électronégativité entre ces deux éléments (v. 2.7.2)), et qu'il n'y a donc pas de polarité.

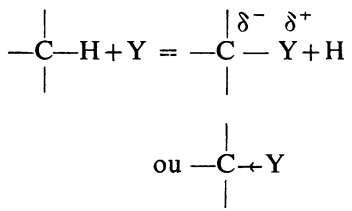
La position des électrons σ constituant les liaisons est modifiée au moment de l'introduction dans la molécule d'un atome fortement électronégatif, ou électropositif, ou d'un groupement fortement polarisé. Ces substituants ont un **effet inductif**, ils polarisent le carbone qui les porte.

Exemples.

a) Substitution d'un atome d'hydrogène par un atome X plus électronégatif que le carbone:



b) Substitution d'un atome d'hydrogène par un atome Y plus électropositif que le carbone:



L'effet inductif caractérise le pouvoir « attracteur » ou répulsif des atomes ou groupements d'atomes substituants vis-à-vis des électrons. Voici une liste de quelques substituants classés selon le caractère ionique de la liaison qu'ils forment avec le carbone.

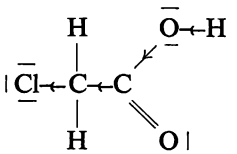
Groupements donneurs d'électrons		Groupements accepteurs d'électrons
$(-C\leftarrow Y)$		$(-C\rightarrow X)$
—Na, —MgX, $—CH_3$	H	$—NH_2$, $—OCH_3$, —OH, halogènes, $—C\equiv N$, $—NO_2$
X = halogène		

L'effet inductif peut se propager le long d'une chaîne, il diminue rapidement d'intensité et ne se fait pratiquement plus sentir à partir du 3e ou du 4e atome de carbone.

Exemples d'application.

a) La force des acides organiques est modifiée par l'introduction d'un substituant.

1. L'acide chloracétique (CH_2Cl-COOH) est plus fort que l'acide acétique (CH_3COOH) par suite de l'effet attracteur du chlore.



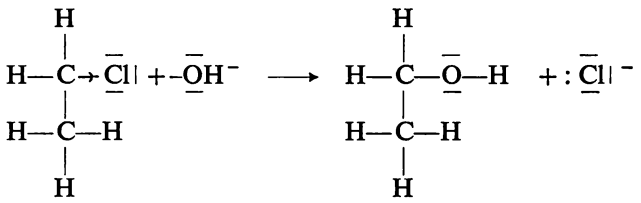
La polarité de la liaison O-H devient plus grande, ce qui facilite la protolyse. Le proton se libère plus facilement, l'acide est donc plus fort.

2. Voici quelques constantes K_a d'acides organiques substitués qui montrent la décroissance de l'effet inductif avec l'éloignement du substituant:

Ac. butanoïque	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	$K_a = 10^{-4,8}$
Ac. 2 chlorobutanoïque	$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$	$K_a = 10^{-2,8}$
Ac. 3 chlorobutanoïque	$CH_3-CHCl-CH_2-COOH$	$K_a = 10^{-4}$
Ac. 4 chlorobutanoïque	$CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH$	$K_a = 10^{-4,5}$

b) Le lieu où se produit la réaction sur la molécule, de même que l'ampleur de cette réaction sont déterminés par l'induction.

Un dérivé chloré est facilement attaqué par une base ou un alcool (réactif: $-OH^-$, du fait de la forte polarité de la liaison $C \rightarrow \overline{Cl}|$)



(Pour le détail du mécanisme, voir chapitre 21).

14.3.2. Mésomérie et effet mésomère.

Ce phénomène se rapporte à la liaison π et est la conséquence de la plus grande mobilité de ces électrons. Il y a **mésomérie** lorsqu'on peut écrire une formule moléculaire de plusieurs façons différentes (= formules limites) par simple déplacement de doublets électroniques. La structure réelle et unique de la molécule est intermédiaire entre les formules limites. Le déplacement des électrons grâce auquel on passe d'une formule limite à une autre s'appelle **résonance**.

Exemples.

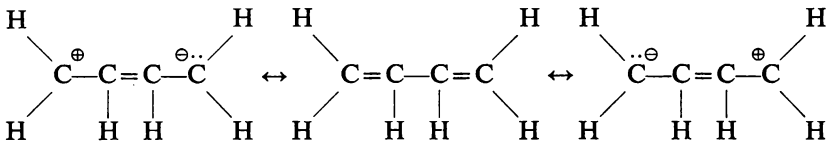
a) Dans une molécule contenant deux atomes différents liés par double covalence, il y a possibilité de résonance. Les formules limites sont:

$$A = B \leftrightarrow A^{\oplus} - {}^{\ominus}\ddot{B} \text{ (A est moins électronégatif que B)}$$

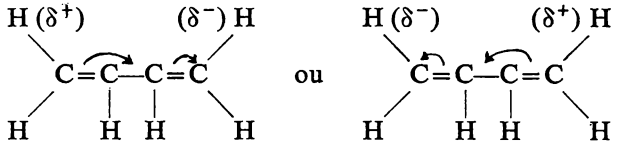
La formule réelle est hybride des deux formules précédentes et s'écrit:

$\overset{\delta+}{A} \overset{\curvearrowright}{=} \overset{\delta-}{B}$ (la flèche courbe indique le sens du déplacement des électrons)

b) Deux doubles liaisons conjuguées peuvent aussi donner lieu à une résonance (ex.: 1,3 butadiène). La délocalisation des deux doublets amène aux formules limites suivantes:



La formule hybride étant

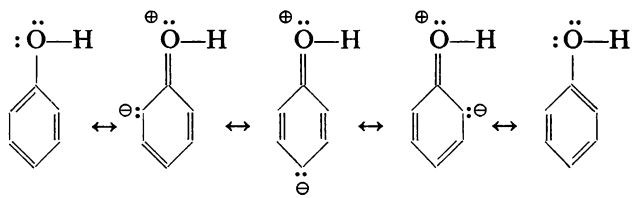


L'introduction dans la molécule d'un atome ou d'un groupement fonctionnel, donneur ou accepteur d'électrons π (ou p), va influencer le déplacement des doublets π en lui imposant un certain sens. Pour que le substituant exerce un **effet mésomère**, il faut que le doublet π (ou p) qu'il peut donner ou recevoir soit en conjugaison avec les autres.

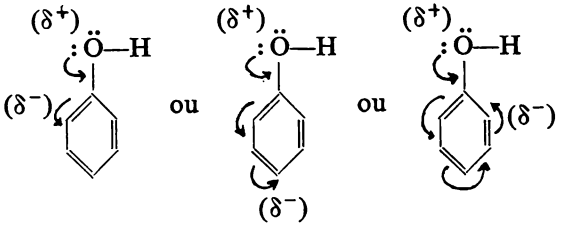
C'est ainsi que l'introduction d'un groupement $-OH$ ou $-CHO$ dans la molécule du benzène C_6H_6 va produire des résonances différentes.

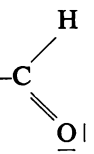
a) Effet mésomère de $-OH$ dans le phénol C_6H_5OH.

Les formules limites possibles sont les suivantes:

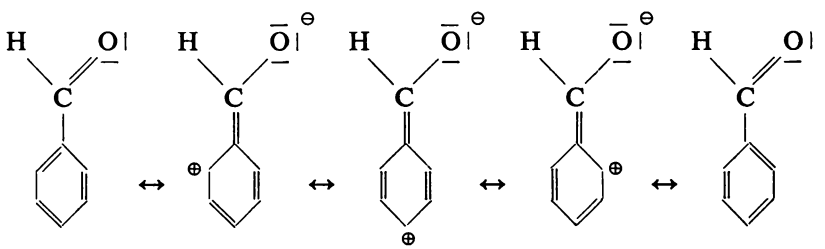


Elles correspondent aux formules hybrides

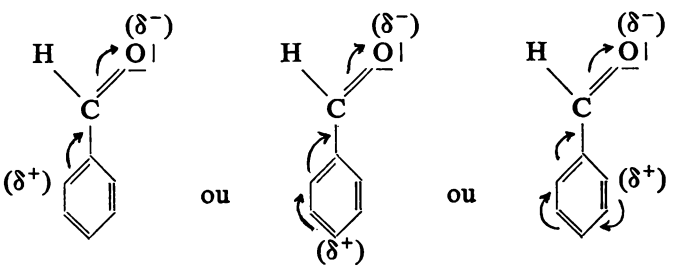


b) Effet mésomère de  dans le benzaldéhyde C_6H_5CHO

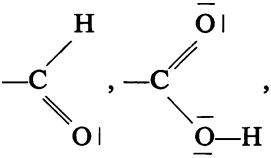
Les formules limites possibles sont les suivantes:



Elles correspondent aux formules hybrides



Selon leur nature, les groupements fonctionnels jouent donc un rôle donneur ou attracteur d'électrons à l'égard du système conjugué.

Groupes attracteurs: $-NO_2$, $-C\equiv\overline{N}$,  , etc.

Groupes donneurs: $-CH_3$, $-\underline{\overline{O}}\,|^{\ominus}$, $-\underline{\overline{O}}-H$, halogènes, $-\overline{N}H_2$, etc.

La résonance peut avoir lieu entre un doublet p et un (ou plusieurs) doublet(s) π, ou entre plusieurs doublets π, pour autant que ces doublets soient conjugués. Elle se propage alors à longue distance sans diminution de son intensité.

Exemples d'application.

a) La connaissance des formes limites permet de prévoir les réactions chimiques d'addition.

1. Ainsi, lors de l'addition d'acide chlorhydrique à du 1,3 butadiène, on obtient une molécule de 1 chloro 2 butène au lieu de 1 (ou 2) chloro 3 butène.

La forme limite

$$\overset{\oplus}{C}H_2-CH = CH-\overset{\ominus}{C}H_2$$

démontre que l'addition ne peut se faire qu'en position 1 et 4 avec une double liaison au centre de la molécule.

2. Les exemples d'effet mésomère appliqué à des dérivés du benzène présentés ci-dessus montrent qu'un second substituant ne peut pas être introduit n'importe où sur le noyau benzénique.

b) La résonance peut aussi avoir une influence sur l'acidité des composés.

Remarque. — Lorsqu'il y a compétition entre les effets inductif et mésomère, c'est la résonance qui l'emporte, à cause de la plus grande mobilité du doublet π.

14.3.3. Effet stérique.

N'ayant pas étudié en détail la stéréochimie, nous nous contenterons de signaler ici que l'encombrement dû aux groupements fonctionnels peut jouer un rôle sur le comportement d'une molécule.

Le volume qu'occupe dans l'espace un groupement fonctionnel pourra influencer:

a) la géométrie de la molécule;

b) sa stabilité;

c) sa réactivité.

14.3.4. Exercices.

1. — Trouver les autres formules limites des composés suivants:

a) $C_6H_5NH_2$ (aniline)

b) C_6H_5OH (phénol)

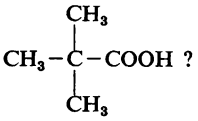
c) C_6H_5COOH (acide benzoïque).

2. —



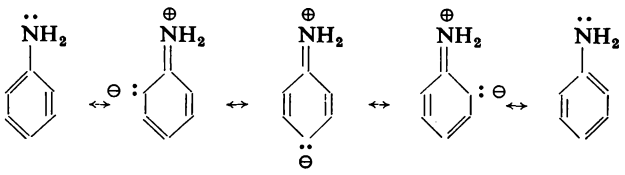
L'acide cyanacétique $CN-CH_2-C(=O)-OH$ est-il plus fort que l'acide acétique CH_3COOH? Pourquoi?

3. — Quel est le plus fort des trois acides suivants:

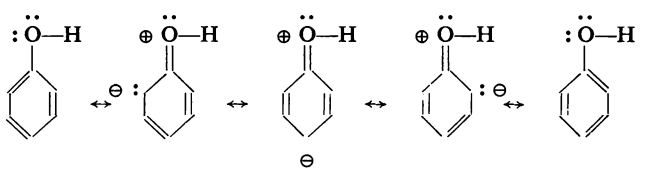
CH_3COOH; $HCOOH$;  ?

Réponses.

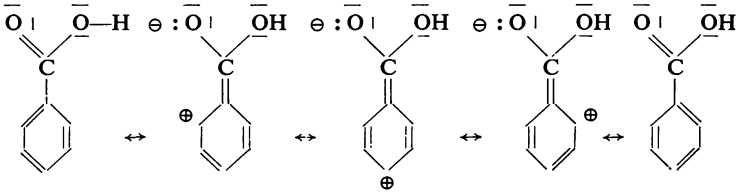
1. — **a)**



b)



c)



2. — Le groupement $-C\equiv\bar{N}$ est attracteur d'électrons. Sa présence augmente la polarité de la liaison OH du groupement $-COOH$ par effet inductif. Le proton se libère plus facilement, l'acide est plus fort. Constantes des deux acides:

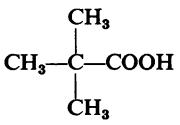
CH_3COOH $\quad K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$

$CNCH_2COOH$ $\quad K_a = 4 \cdot 10^{-3}$

3. — Par ordre décroissant de force:

$HCOOH$ $\quad K_a = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$

CH_3COOH $\quad K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$



$K_a = 10^{-6}$

CHAPITRE 15

LES FONCTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

15.1. Généralités.

Nous avons vu au paragraphe 12.2 que les substances organiques sont formées par des groupes carbonés liés les uns aux autres. Certains de ces groupes, qui portent le nom de fonction, donnent au composé ses propriétés essentielles.

Toutes les combinaisons dont la chaîne renferme une même fonction auront des analogies chimiques.

Aux fonctions hydrocarbures déjà étudiées peuvent s'ajouter de nombreuses autres fonctions qui, toutes, **peuvent dériver de ces trois fonctions hydrocarbures $-CH_3$, $=CH_2$, $\equiv CH$. On substitue, sur chacune d'elles, aux atomes d'hydrogène, d'autres atomes ou groupes d'atomes.**

Nous allons les étudier, en nous limitant à la description de la fonction, de ses principales propriétés ainsi qu'à la présentation de quelques composés illustrant chaque type de fonction.

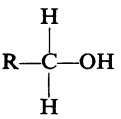
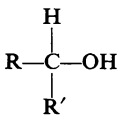
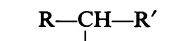
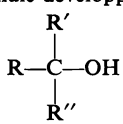
Nous retrouverons quelques-unes de ces fonctions dans les exemples se rapportant à l'explication succincte des mécanismes réactionnels.

15.2. Fonction alcool.

En substituant à un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle $-OH$, on obtient les fonctions alcool.

Le groupement fonctionnel caractéristique des alcools est le groupement $-OH$ fixé sur un atome de carbone.

Le suffixe **-ol** sert à identifier la fonction alcool. Il faut en préciser la position.

1° sur le groupe $-CH_3$	2° sur le groupe $-CH_2-$	3° sur le groupe $-\overset{|}{C}H-$
$R^{(1)}-CH_3$ $R\boxed{-CH_2OH}$ ↓ fonction alcool primaire formule développée  Exemples: Soit le méthane CH_4 ou $H-CH_3$ remplacons un H par OH on obtient: $H-CH_2OH$ ou CH_3OH méthanol L'éthane C_2H_6 ou CH_3-CH_3 donne CH_3-CH_2OH ou C_2H_5OH éthanol	$R^{(1)}-CH_2-R'^{(1)}$ $R\boxed{-CHOH-}R'$ ↓ fonction alcool secondaire formule développée  Exemples: Le propane C_3H_8 ou $CH_3-CH_2-CH_3$ donne: $CH_3-CHOH-CH_3$ 2 propanol Le butane C_4H_{10} ou $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ donne: $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$ 2 butanol	 ↓ fonction alcool tertiaire formule développée  Exemples: 2-méthyl-propane (isobutane)  donne:  ou 2 méthyl 2 propanol

[1] Le symbole R, R'... représente le reste de la molécule qui n'est pas modifié.

15.2.1. Propriétés générales des alcools.

La présence du radical $-OH$ confère aux alcools des propriétés assez semblables à celles des hydroxydes. Ils forment en effet des esters avec les acides carboxyliques ou minéraux.

Si les alcools se comportent souvent comme des bases, ils peuvent aussi présenter des propriétés semblables à celles des acides, dans certaines conditions, l'hydrogène du radical $-OH$ peut être remplacé par un métal (alcoolate).

'Par oxydation, un alcool primaire donne d'abord un aldéhyde puis un acide carboxylique; un alcool secondaire: une cétone.

15.2.2. Quelques exemples d'alcool.

Alcool méthylique ou méthanol CH_3-OH. — On prépare l'alcool méthylique ou esprit de bois par distillation sèche du bois.

Entre 150 et 280° on obtient des produits que l'on peut condenser et dont la plus grande partie est constituée par de l'eau. Ce liquide contient en outre 10% d'acide acétique, 1 à 2% d'alcool méthylique et 0,5% d'acétone.

Ce liquide brut est appelé **acide pyroligneux**. On distille cet acide pyroligneux sur de la chaux qui retient l'acide acétique sous forme d'acétate de calcium. On condense d'autre part l'alcool méthylique et l'acétone qui peuvent être séparés par distillation fractionnée.

On obtient aussi l'alcool méthylique par synthèse en faisant réagir l'oxyde de carbone sur l'hydrogène sous une pression de 100 à 150 atmosphères, à la température de 330 à 370° et en présence d'un catalyseur (ZnO ou Cr_2O_3).

$$CO + 2\,H_2 = CH_3OH\,.$$

L'alcool méthylique est un liquide incolore, T.Eb. = 66°. Il est soluble dans l'eau en toute proportion. Utilisé comme dissolvant des résines, des essences et comme matière première pour la fabrication du formaldéhyde (formol).

Alcool éthylique ou éthanol C_2H_5OH. — Constituant du vin d'où on l'a pendant longtemps extrait par distillation (esprit de vin). Actuellement, on le prépare par la fermentation de jus sucrés obtenus à partir des substances riches en amidon (substances amylacées) telles que pommes de terre et graines de céréales.

L'opération comprend plusieurs phases:

Maltage et saccharification. — L'amidon se transforme en sucre sous l'action de la diastase (la diastase est une enzyme extraite du malt) ou des acides, en présence d'eau.

$$\underset{\text{amidon}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

(cette réaction se fait aussi dans la bouche)

Fermentation. — Le moût sucré est mis en fermentation par addition de la levure (saccharomyces) qui dédouble la molécule de sucre en gaz carbonique et en alcool.

$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,\underset{\text{alcool}}{C_2H_5OH} + 2\,CO_2\,.$$

Le moût sucré peut aussi provenir d'un jus sucré naturel (raisin).

Distillation. — Le liquide ainsi fermenté contient environ 8 % d'alcool. Il est distillé pour séparer l'alcool éthylique de l'eau et des autres alcools, termes supérieurs de la série, qui se forment toujours pendant la fermentation aux dépens du sucre (alcool propylique, butylique, amylique) constituant les « mauvais goûts » ou huile de fusol.

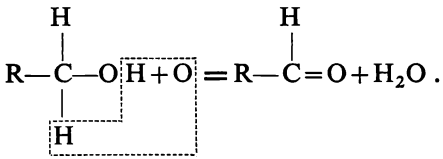
L'alcool éthylique est un liquide incolore, d'une odeur agréable, T.Eb. = 78°.

C'est un constituant des boissons fermentées et des alcools de consommation alimentaire (eaux-de-vie). Industriellement on l'utilise comme dissolvant et comme combustible.

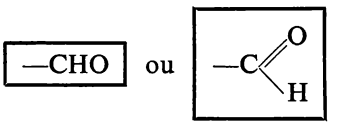
Remarque. — On peut aussi utiliser comme matière première pour la préparation du jus sucré fermentescible, la cellulose de bois. La cellulose est un hydrate de carbone de constitution analogue à celle de l'amidon.

15.3. Fonction aldéhyde.

Un alcool primaire $R-CH_2OH$ soumis à une réaction d'oxydation subit une déshydrogénation par la formation et l'élimination d'une molécule d'eau (prendre de l'hydrogène à un corps est aussi une oxydation). Pour obtenir un aldéhyde on enlève donc deux hydrogènes à un alcool primaire.



On obtient ainsi un composé avec une nouvelle fonction caractéristique

 ou la fonction aldéhyde (alcool déshydrogéné)

qui dérive des alcools primaires et est caractérisée par le suffixe **al**

$H-CH_2OH$ méthanol $\rightarrow$ $H-CHO$ (aldéhyde formique) méthanal
CH_3-CH_2OH éthanol $\rightarrow$ CH_3-CHO (aldéhyde acétique) éthanal.

15.3.1. Propriétés générales des aldéhydes.

Par réduction, les aldéhydes forment des alcools et par oxydation, des acides. Ce sont des substances réductrices (cette propriété permet de les identifier). Les aldéhydes se polymérisent facilement.

15.3.2. Exemples d'aldéhydes.

Formaldéhyde ou méthanal $H-CHO$. — Le formaldéhyde est préparé par oxydation de l'alcool méthylique, c'est un gaz. On fait passer des vapeurs d'alcool méthylique en présence d'air sur du platine comme catalyseur. Le gaz est dissous dans l'eau et on obtient une solution que l'on désigne sous le nom de formaldéhyde ou formol, solution à 40% renfermant aussi de l'alcool méthylique et qui est utilisé comme désinfectant et antiseptique. Le méthanal joue un rôle important dans l'industrie des matières plastiques artificielles.

On peut aussi préparer le formaldéhyde par synthèse:

$$CO+H_2 = H-CHO\,.$$

Acétaldéhyde ou éthanal CH_3-CHO. — Préparé par hydratation de l'acétylène en présence d'un catalyseur (sulfate de mercure).

$$C_2H_2+H_2O = CH_3-CHO$$

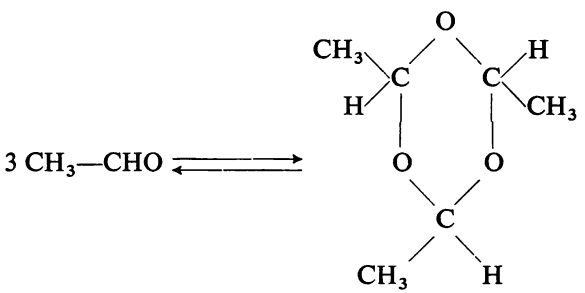
liquide très volatil, soluble dans l'eau.

Remarque. — Certains corps possèdent des molécules susceptibles de se souder les unes aux autres (deux par deux, trois par trois). Ce phénomène porte le nom de **polymérisation**.

Les aldéhydes ont une forte tendance à se polymériser, le formaldéhyde ne subsiste pas longtemps à l'état de gaz. Il se polymérise en flocons blancs que l'on représente par la formule $(HCHO)_n$.

(Les solutions de formol par évaporation donnent naissance à des polymères solides.)

L'acétaldéhyde se polymérise aussi en un solide blanc, le **métaldéhyde** $(CH_3CHO)_3$, qu'on utilise comme combustible remplaçant l'alcool à brûler. C'est le produit connu sous le nom de **Méta**.



15.4. Fonction cétone.

L'oxydation qui déshydrogène un alcool secondaire donne un composé avec une nouvelle fonction caractéristique $\boxed{-CO-}$, la fonction cétone. Pour obtenir une cétone, on enlève deux hydrogènes à un alcool secondaire.

Exemples:

$CH_3—CHOH—CH_3$ → $CH_3—CO—CH_3$
2 propanol — 2 propanone (acétone)

$CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$ → $CH_3—CH_2—CO—CH_3$
2 butanol — 2 butanone

Pour la nomenclature, on donne la terminaison **one** en indiquant la position du groupe $-CO-$. On adopte aussi le procédé suivant: le mot cétone est composé avec le nom des radicaux alcoyles liés au groupe $-CO-$, ainsi la propanone peut s'appeler diméthylcétone, la butanone, méthyléthylcétone.

15.4.1. Propriétés générales des cétones.

Par réduction, les cétones donnent des alcools secondaires, puis des hydrocarbures. Par contre, elles ne peuvent s'oxyder sans rupture de leur chaîne.

A la différence des aldéhydes, les cétones n'ont pas de propriétés réductrices.

15.4.2. Exemple de cétone:

L'acétone $CH_3-CO-CH_3$ ou diméthylcétone ou propanone est préparée industriellement par distillation du bois. C'est un liquide bouillant à 56°. Soluble dans l'eau. Il est utilisé comme dissolvant de l'acétylène et pour la préparation des vernis.

On trouve les cétones dans les essences naturelles végétales.

Remarque. — La fonction alcool tertiaire $R—\overset{\displaystyle R'}{\underset{\displaystyle R''}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}OH$ ne peut pas donner des dérivés d'oxydation sans rupture de la chaîne.

15.5. Fonction acide.

L'atome de carbone de la fonction aldéhyde possède un atome d'hydrogène auquel on peut substituer un groupe $-OH$ par oxydation. La nouvelle fonction caractéristique résultant de cette substitution est la fonction acide. Tous les acides organiques sont des corps dont la molécule renferme au moins une fonction $\boxed{-COOH}$. Leur nom est caractérisé par le suffixe **oïque**.

Exemples:

$H—CHO$ { méthanal ou aldéhyde formique } $\rightarrow H—COOH$ { méthanoïque ou acide formique }

$CH_3—CHO$ { aldéhyde acétique ou éthanal } $\rightarrow CH_3—COOH$ { acide acétique ou éthanoïque.

15.5.1. Propriétés générales des acides.

Par réduction, les acides donnent des aldéhydes puis des alcools. Ils forment avec les hydroxydes des sels et avec les alcools des esters. Ce sont en général des acides faibles (peu dissociés).

15.5.2. Exemples d'acides organiques.

Acide formique ou méthanoïque HCOOH. — Liquide bouillant à 99°. Son nom vient de « fourmi », car on a observé sa présence dans le liquide sécrété par ces insectes. Il existe aussi dans le venin des abeilles, des guêpes et dans le suc des orties.

Acide acétique ou éthanoïque CH_3-COOH. — L'acide acétique pur (acide acétique glacial) est un liquide incolore bouillant à 118° et cristallisant à 16°, il renferme 0,5% d'eau.

L'acide acétique ordinaire renferme 20% d'eau.

L'acide acétique est le constituant essentiel du vinaigre. Ce dernier s'obtient par la fermentation acétique des liquides alcooliques, en particulier du vin. Le ferment acétique (micoderma-acéti) en présence de

l'oxygène de l'air oxyde l'alcool du vin et le transforme en un liquide acide. Les vinaigres du commerce renferment, suivant le mode de préparation, de 35 à 100 g d'acide acétique par litre.

L'action d'oxydation peut s'écrire:

$$CH_3-CH_2OH+O_2 = CH_3-COOH+H_2O\,.$$

On extrait industriellement l'acide acétique pur du produit de la distillation du bois. (Voir 15.2.2.)

Les sels de l'acide acétique sont les acétates:

Acétate de plomb $Pb\,(CH_3-COO)_2$ ou sel de saturne, acétate d'aluminium.

Dans les termes supérieurs de la série, on trouve: l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, qui sont les constituants des matières grasses naturelles (voir 17.4).

15.6. Tableau général des fonctions.

Hydrocarbures	Alcools	Aldéhydes (cétones)	Acides
CH_4 ou $H-CH_3$ méthane	$H-CH_2OH$ (alcool méthylique) méthanol	$H-CHO$ (aldéhyde méthylique) méthanal	$H-COOH$ (acide formique) méthanoïque
CH_3-CH_3 éthane	CH_3-CH_2OH (alcool éthylique) éthanol	CH_3-CHO (aldéhyde acétique) éthanal	CH_3-COOH (acide acétique) éthanoïque
$CH_3-CH_2-CH_3$ propane	$CH_3-CH_2-CH_2OH$ (alcool propylique) 1 propanol $CH_3-CHOH-CH_3$ 2 propanol	CH_3-CH_2-CHO (aldéhyde propylique) propanal $CH_3-CO-CH_3$ (acétone) propanone	CH_3-CH_2-COOH (acide propionique) propanoïque
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ butane normal $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ (isobutane) 2 méthyl-propane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ (alcool butylique) 1 butanol $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$ 2 butanol $CH_2OH-CH(CH_3)-CH_3$ 2 méthyl-1-propanol $CH_3-COH(CH_3)-CH_3$ 2 méthyl-2-propanol	$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ (aldéhyde butyrique) butanal $CH_3-CH_2-CO-CH_3$ (cétone butylique) butanone $CHO-CH(CH_3)-CH_3$ (aldéhyde isobutyrique) (isobutanal) 2 méthyl-propanal	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ (acide butyrique) butanoïque $COOH-CH(CH_3)-CH_3$ (acide isobutyrique) (isobutanoïque) 2 méthyl-propanoïque

CHAPITRE 16

DÉRIVÉS DES ALCOOLS ET DES ACIDES

16.1. Sels.

Les acides organiques forment des sels avec les bases (selon un processus identique à celui de la formation des sels en chimie inorganique).

Exemples:

$$\underset{\substack{\text{acide formique}\\ \text{ou méthanoïque}}}{H-COOH} + NaOH = \underset{\substack{\text{formiate de sodium}\\ \text{méthanoate de sodium}}}{H-COONa} + H_2O$$

$$\underset{\substack{\text{acide acétique}\\ \text{ou éthanoïque}}}{CH_3COOH} + NaOH = \underset{\substack{\text{acétate de sodium}\\ \text{éthanoate de sodium}}}{CH_3-COONa} + H_2O$$

16.2. Esters ou éthers-sels.

Un alcool est caractérisé par un groupe hydroxyle $-OH$ mobile. On peut en écrire la formule sans mettre en évidence la fonction alcool CH_3-OH méthanol C_2H_5-OH éthanol C_3H_7-OH propanol, etc.

On voit l'analogie de constitution entre:

une base monovalente	**Na—OH**	
et un alcool	**R—OH**	[R = radical alcoyle].

On peut en effet, former des composés analogues aux sels par la combinaison d'un acide et d'un alcool. On obtient des esters (appelés autrefois éthers-sels).

$$\underset{\text{acide}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{base}}{Na-OH} = \underset{\text{sel}}{CH_3-COONa} + H_2O$$

$$\underset{\text{acide}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{alcool}}{CH_3-OH} = \underset{\text{ester}}{CH_3-COOCH_3} + H_2O\,.$$

La nomenclature est celle des sels:

Acétate de méthyle	$CH_3—COO—CH_3$
Acétate d'éthyle	$CH_3—COO—C_2H_5$
Acétate de propyle	$CH_3—COO—C_3H_7$
Butyrate de méthyle	$C_3H_7—COO—CH_3$
Butyrate de butyle	$C_3H_7—COO—C_4H_9$.

Estérification et saponification. — La réaction de formation des esters est réversible. Si on traite un ester avec de l'eau, la réaction donne de l'acide et de l'alcool libres.

On appelle **estérification** la réaction qui s'effectue dans le sens de la formation de l'ester.

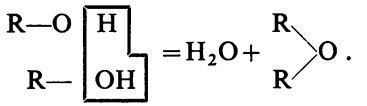
On appelle **saponification**, la réaction qui s'effectue dans le sens de la formation de l'acide et de l'alcool.

$$CH_3-COOH + CH_3-OH \underset{\text{estérification}}{\overset{\text{saponification}}{\rightleftharpoons}} CH_3-COOCH_3 + H_2O\,.$$

Les esters sont pour la plupart des liquides volatils possédant une odeur caractéristique que l'on retrouve dans les essences de fruits. Quelques-uns de ces esters sont des produits industriels, notamment les acétates d'éthyle, de butyle et d'amyle, dissolvants de la nitrocellulose dans la fabrication des vernis.

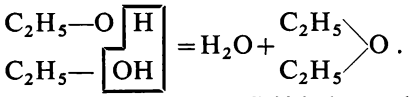
16.3. Ethers-oxydes.

Deux molécules d'alcool peuvent aussi former une combinaison par élimination d'une molécule d'eau entre les deux groupes $-OH$



Le composé obtenu est un **éther-oxyde.**

Exemple.

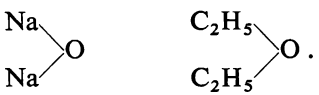


Diéthyle oxyde
ou oxyde d'éthyle

L'oxyde d'éthyle est l'éther ordinaire des pharmaciens, liquide incolore, densité 0,736. Point d'ébullition 35°.

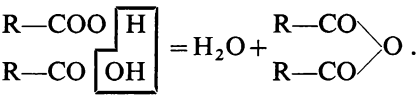
Utilisé comme anesthésique. Excellent dissolvant des résines et des graisses. Très inflammable. Ses vapeurs forment avec l'air un mélange détonant.

On voit que les éthers-oxydes ont une structure analogue aux oxydes

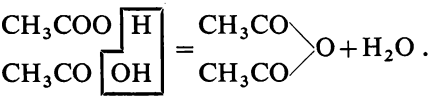


16.4. Anhydrides.

De la même façon que les alcools, les acides organiques peuvent, par élimination d'une molécule H_2O entre deux hydroxyles d'acide, former des anhydrides organiques



Exemple.



acide acétique
ou éthanoïque

anhydride acétique ou
anhydride éthanoïque

L'anhydride acétique est un liquide émettant des vapeurs lacrymogènes.

16.5. Amines.

On peut obtenir théoriquement une amine par l'action d'un alcool sur l'ammoniac.

$$C_2H_5—OH + NH_3 = H_2O + C_2H_5—NH_2 .$$

Le composé ainsi obtenu est formé d'un radical alcoyle lié à un groupe $—NH_2$. On lui a donné le nom d'amine.

$CH_3—NH_2$	méthylamine
$C_2H_5—NH_2$	éthylamine
$C_3H_7—NH_2$	propylamine

Ces composés possèdent une odeur ammoniacale et des propriétés semblables à celles de l'ammoniac NH_3.

Remarque. — On connaît des amines dans lesquelles 1, 2 ou 3 hydrogènes de NH_3 sont remplacés par des radicaux alcoyles.

$CH_3—NH_2$ amine primaire (méthylamine)

$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!NH$ amine secondaire (méthyléthylamine)

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3—N \\ CH_3 \end{matrix}$ amine tertiaire (triméthylamine).

16.6. Amides.

On peut obtenir théoriquement une amide par l'action d'un acide sur l'ammoniac.

$$CH_3—COOH + NH_3 = H_2O + CH_3—CONH_2 .$$

Le composé ainsi obtenu, formé d'un radical acide R—CO— lié à un groupe NH_2— est une **amide.**

H—CO—NH_2	formamide ou méthanamide
CH_3—CO—NH_2	acétamide ou éthanamide

CHAPITRE 17

DÉRIVÉS A FONCTIONS MULTIPLES

Il existe un grand nombre de composés organiques dont la chaîne porte plusieurs fonctions; alcool, aldéhyde, cétone ou acide.

17.1. Composés à deux fonctions alcool ou glycols (diols).

CH_2OH-CH_2OH éthylène glycol ou glycol ordinaire est un liquide sirupeux à saveur douce, soluble dans l'eau. On l'obtient à partir de l'éthylène. C'est un produit industriel important (nom chimique éthanediol). L'éthanediol est le constituant essentiel des préparations antigels pour radiateurs d'autos.

17.2. Composés à deux fonctions acides (dioïque).

COOH—COOH, acide oxalique ou éthanedioïque, qu'on peut obtenir en oxydant le glycol.

COOH—CH_2—COOH acide malonique ou propanedioïque.

17.3. Composés à trois fonctions alcool (triols).

La glycérine, premier terme de la série, est le plus important comme produit industriel.

CH_2OH—CHOH—CH_2OH ou $C_3H_5(OH)_3$ (nom chimique propanetriol).

Liquide sirupeux, saveur sucrée, soluble dans l'eau. Point d'ébullition 290°. Grande viscosité.

La glycérine fut reconnue par Chevreul comme constituant de toutes les matières grasses.

La nitroglycérine a été découverte par Sobrero vers 1847. C'est l'ester nitrique de la glycérine.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \quad HNO_3 \\ | \\ CHOH + HNO_3 = 3\,H_2O + \\ | \\ CH_2OH \quad HNO_3 \end{array} \begin{array}{l} CH_2—NO_3 \\ | \\ CH—NO_3 \\ | \\ CH_2—NO_3 \end{array}$$

trinitroglycérine.

C'est un ester, elle devrait s'appeler trinitrate de glycérine, ou trinitrate de propanetriol.

Cette trinitroglycérine $C_3H_5(NO_3)_3$ est un explosif liquide huileux, incolore qui est éminemment sensible au choc. Nobel réussit à rendre la nitroglycérine maniable en la mélangeant avec une poudre siliceuse inerte et poreuse, le kieselguhr. La masse pâteuse, moins sensible au choc, conserve sa puissance explosive; c'est la **dynamite** (voir 10.8.4 b).

Actuellement on la gélatinise avec de la nitrocellulose: c'est la **dynamite-gomme.**

17.4. Constitution des matières grasses.

(Elles font partie de la grande famille des **Lipides.**)

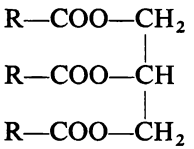
La glycérine est extraite des matières grasses naturelles. **Les huiles et les graisses végétales et animales sont en effet des esters de la glycérine.** Les trois principaux acides gras qui, avec la glycérine, constituent toutes les matières grasses sont:

L'acide **palmitique** $C_{15}H_{31}—COOH$ point de fusion 62°
L'acide **stéarique** $C_{17}H_{35}—COOH$ point de fusion 69°
L'acide **oléique** $C_{17}H_{33}—COOH$ point de fusion 14° (liquide).

Il existe à côté de ces trois acides, les plus abondants, un grand nombre d'autres acides gras.

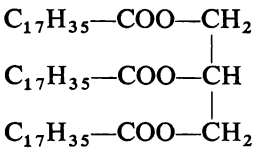
L'acide stéarique est prépondérant dans les graisses solides, l'acide oléique dans les huiles liquides.

Les matières grasses peuvent être représentées par la formule générale:



R— étant un radical acide stéarique $C_{17}H_{35}$, acide palmitique $C_{15}H_{31}$ ou acide oléique $C_{17}H_{33}$.

Exemple.

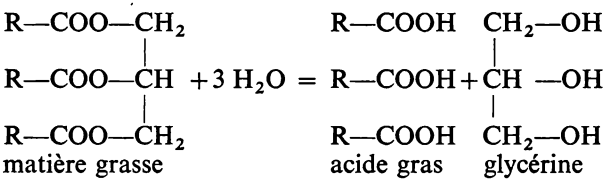


stéarine ou stéarate de glycérine.

17.5. Saponification des matières grasses.

La glycérine utilisée dans l'industrie ainsi que les acides gras stéarique, oléique, palmitique qui ont aussi de nombreux emplois, sont extraits des matières grasses naturelles par la saponification:

L'opération se fait en autoclave en présence d'**un catalyseur** à 130-150°.



Savon. — La saponification peut se faire en chaudière ouverte avec une lessive de soude NaOH ou de potasse KOH. C'est la fabrication du savon. Le savon est en effet le sel de sodium des acides gras séparés par l'action de la soude. La réaction est identique à la précédente:

Le savon est donc un stéarate ou un oléate de sodium (ou de potassium).

Les savons durs ou de Marseille sont à base de soude. Les savons mous à base de potasse.

CHAPITRE 18

COMPOSÉS A FONCTIONS MULTIPLES ET DIVERSES

Signalons l'acide tartrique ou butanedioldioïque:

$$COOH—CHOH—CHOH—COOH$$

et l'acide citrique:

$$COOH—CH_2—\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}OH—CH_2—COOH$$

Mais les plus importants sont les **hydrates de carbone.**

Un hydrate de carbone est un composé dont la molécule renferme du carbone combiné avec les éléments de l'eau.

$C_6H_{12}O_6$ ou $C_6(H_2O)_6$ $\quad$ $C_{12}H_{22}O_{11}$ ou $C_{12}(H_2O)_{11}$.

Nous n'étudierons que les **sucres** ou **glucides**
l'amidon
la cellulose

18.1. Sucres ou glucides.

Les sucres sont des produits naturels à saveur douce qui existent dans les organes de certaines plantes et dans le lait des mammifères.

On distingue:

Les monosaccharides ou oses de formule $C_6H_{12}O_6$. Ce sont des composés dont la chaîne porte cinq fonctions alcool et une fonction

aldéhyde (ou une fonction cétone). On a donc **les aldoses** ou sucre à fonction aldéhyde et **les cétoses** ou sucre à fonction cétone.

le glucose
le galactose } sont des aldoses

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$$

le fructose est un cétose

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CO—CH_2OH$$

Par fermentation les glucides donnent de l'alcool

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2\,.$$

Les disaccharides ou diosides de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Par hydrolyse ils se scindent en deux molécules $C_6H_{12}O_6$; c'est ainsi que le sucre ordinaire ou saccharose, donne du glucose et du fructose.

$$\underset{}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Cette transformation qui est courante dans les préparations alimentaires (confitures) s'appelle interversion.

Le lactose, sucre du lait, est aussi un disaccharide.

18.2. Amidon et cellulose.

L'amidon et la cellulose sont des hydrates de carbone répondant à la formule $(C_6H_{10}O_5)_{m \text{ ou } n}$ ou $[C_6(H_2O)_5]_{m \text{ ou } n}$. Mais la molécule de ces deux substances est beaucoup plus complexe et résulte de la polymérisation de molécules simples $C_6H_{10}O_5$

L'amidon aurait donc la formule $(C_6H_{10}O_5)_m$

La cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$

m et n sont des coefficients assez élevés. $m < n$

Par hydrolyse l'amidon et la cellulose peuvent donner des sucres, par exemple du glucose

$$\underset{\text{amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_m} + m\,H_2O = m\,\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

La cellulose est le constituant essentiel des parois des cellules végétales. Les fibres de lin, coton et chanvre sont formées de cellulose presque pure.

Le papier préparé à partir du bois, de chiffons de lin ou de coton est une substance formée de fibres de cellulose enchevêtrées.

La soie artificielle et les films photographiques sont préparés à partir de la cellulose. Cette dernière est dissoute dans un dissolvant approprié qui forme avec elle un liquide visqueux (collodion ou viscose). Le liquide comprimé passe par de petites ouvertures et le fil traverse un bain dans lequel il se solidifie. On obtient ainsi le fil brillant dit de soie artificielle.

Si l'on fait passer le liquide visqueux cellulosique par une fente étroite, on obtient le film photographique ou la cellophane. La cellulose traitée par l'acide nitrique donne des nitrocelluloses. C'est à partir de cette nitrocellulose que l'on prépare le fulmicoton ou coton-poudre, le collodion, le celluloïd et certaines poudres explosives (poudre sans fumée).

L'amidon se trouve dans les cellules des plantes (pomme de terre, blé, riz...), il n'est pas soluble dans l'eau froide. Dans l'eau chaude les grains gonflent, il se forme une masse gélatineuse à laquelle on a donné le nom d'**empois** (utilisé dans l'apprêt du linge).

L'amidon est une matière nutritive, transformée en glucose dans l'appareil digestif sous l'influence de diastases dont l'une se trouve dans la salive et l'autre est fournie par le suc pancréatique.

Matière première pour la fabrication de l'alcool par saccharification et fermentation.

CHAPITRE 19

COMPOSÉS ORGANIQUES A CHAINE FERMÉE

19.1. Composés de la série aromatique — Généralités.

Parmi les composés du carbone dont la structure moléculaire est représentée par une chaîne fermée, une catégorie est généralement connue sous le nom de **série aromatique** parce qu'un grand nombre de substances de diverses provenances (produits naturels, produits de la distillation de la houille et du bois) et remarquables par leur odeur pénétrante, sont apparentées à des hydrocarbures cycliques de la forme générale C_nH_{2n-6} dont le premier terme est le benzène C_6H_6:

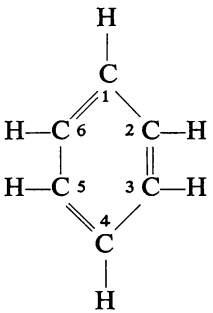
C_6H_6	benzène
C_7H_8	toluène
C_8H_{10}	xylène.

Ces hydrocarbures **aromatiques** sont des hydrocarbures non saturés, mais ils diffèrent cependant, quant à leurs propriétés générales, des hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte.

Par exemple ces hydrocarbures aromatiques donnent plus facilement des dérivés de **substitution** alors que les dérivés d'**addition** caractérisent les hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte. D'autre part, le benzène C_6H_6 dont la chaîne est constituée de six atomes de carbone ne donne qu'un seul dérivé monosubstitué. Tous les atomes de carbone de la chaîne ont donc la même position relative dans la molécule.

L'étude des dérivés du benzène C_6H_6 a conduit les chimistes (Kékulé) à considérer chaque atome de carbone uni à l'atome d'hydrogène. Ces atomes de carbone sont, d'autre part, liés dans la chaîne fermée par trois doubles liaisons alternant avec trois simples liaisons. De cette façon la tétravalence du carbone est respectée.

Cette représentation est commode, mais elle ne reflète pas la véritable structure du noyau benzénique, en raison de la mobilité des trois doublets π.



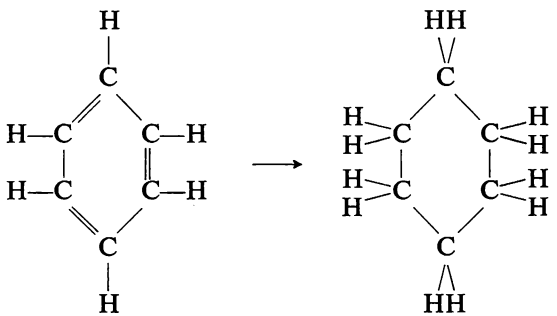
ou



On représente donc cette chaîne de six atomes par un hexagone et on constate que ce noyau est très stable et subsiste généralement dans les réactions avec ses trois doubles liaisons.

On peut cependant, par des réactions appropriées, rompre les doubles liaisons et transformer par exemple le benzène en un dérivé **hydrogéné**.

$$C_6H_6 + 6\,H = C_6H_{12}$$



Benzène — Hexahydrobenzène (ou cyclohexane)

Mais en général, les réactions donnent un dérivé de substitution dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau benzénique sont remplacés par un ou plusieurs atomes ou groupes monovalents.

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl$$
benzène — toluène

$$C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5 . NO_2$$
nitrobenzène

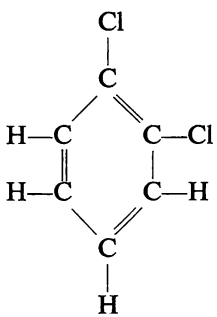
$$C_6H_6 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_5 . SO_3H$$
acide benzènemonosulfonique

On peut opérer une deuxième substitution

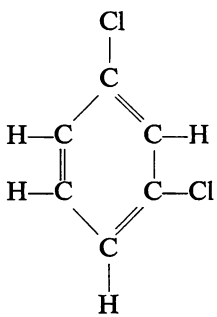
$$C_6H_5NO_2 + HNO_3 = H_2O + C_6H_4(NO_2)_2$$
dinitrobenzène

Il existe 3 isomères pour les benzènes disubstitués que l'on distingue par les préfixes ortho, méta, para (voir 13.1.2).

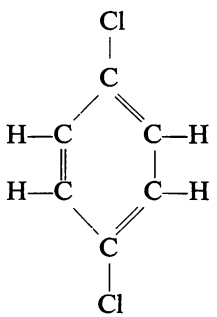
Exemple. 3 dichlorobenzènes



ortho
(1-2)



méta
(1-3)



para
(1-4)

Le benzène C_6H_6. Liquide incolore. Point d'ébullition 80°. Point de fusion +8°.

Densité: 0,88. Le benzène, produit industriel, est plus ou moins pur selon les qualités. Les constantes physiques permettent d'apprécier son degré de pureté.

Exemple: benzène 80/81, benzène 81/84 sont des qualités ainsi nommées d'après les limites de température d'ébullition du liquide.

Le benzène brûle avec une flamme fortement fuligineuse.

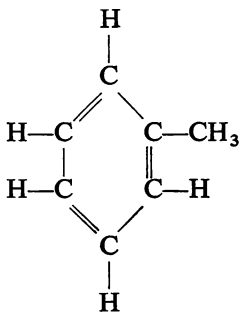
Il est insoluble dans l'eau. Bon dissolvant des matières grasses, c'est aussi une matière première très importante de l'industrie chimique organique (matières colorantes, produits pharmaceutiques, etc.).

On l'extrait des huiles légères du goudron de houille.

19.2. Dérivés du benzène.

On peut considérer les substances de la série aromatique comme des dérivés du benzène, en ce sens que la molécule de ces substances a la même constitution que celle du benzène (noyau hexagonal), mais les atomes d'hydrogène sont remplacés par d'autres atomes ou groupes monovalents, soit par exemple:

Le toluène C_7H_8 ou $C_6H_5—CH_3$



Substitution d'un radical CH_3, méthyle, à un atome d'hydrogène de C_6H_6.

Liquide incolore. Semblable au benzène. Point d'ébullition 110°.

Extrait des huiles légères du goudron de houille.

Matière première importante de l'industrie chimique organique.

TNT. **Trinitrotoluène** 2-4-6 (talite): explosif puissant.

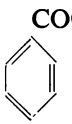
L'**aniline** $C_6H_5NH_2$ est un corps très important au point de vue industriel, car elle est la base de très nombreuses matières colorantes synthétiques. La production annuelle se chiffre par milliers de tonnes.

L'aniline s'obtient facilement par réduction du nitrobenzène.

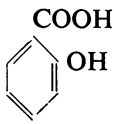
$$\underset{\text{nitrobenzène}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{réducteur}}{3\,H_2} = \underset{\text{aniline}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{eau}}{2\,H_2O}$$

L'aniline ou phénylamine est un liquide d'aspect huileux, incolore à l'état pur, à odeur caractéristique.

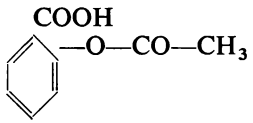
L'acide benzoïque



L'acide salicylique

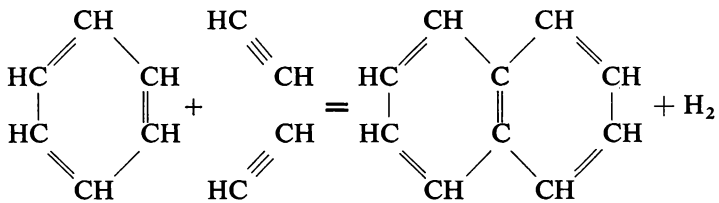


d'où l'on tire l'aspirine
(acide acétylsalicylique)



La distillation du goudron de houille permet de cristalliser, par refroidissement, le **naphtalène** $C_{10}H_8$ dont la synthèse nous fait comprendre la constitution

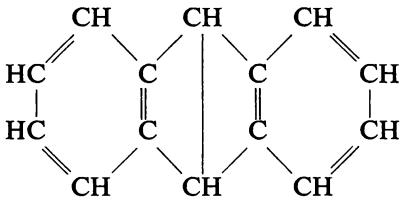
$$\underset{\text{benzène}}{C_6H_6} + 2\,\underset{\text{acétylène}}{C_2H_2} = \underset{\text{naphtalène}}{C_{10}H_8} + H_2$$



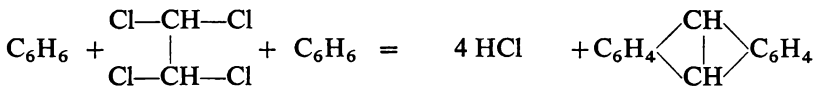
on voit que la réaction s'effectue par ouverture des triples liaisons acétyléniques.

Les dérivés du naphtalène sont très nombreux et importants, ils comptent notamment de nombreux colorants (indigo) et des explosifs.

Un autre dérivé benzénique l'**anthracène** $C_{14}H_{10}$ a la constitution suivante:



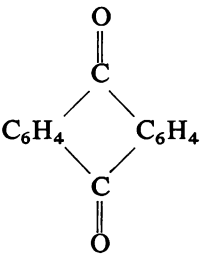
le cycle central ne doit pas être considéré comme un cycle benzénique ainsi que le démontre la synthèse suivante



benzène — tétrachlorure d'acétylène — benzène — acide chlorhydrique — anthracène

on doit donc considérer l'anthracène comme formé de deux noyaux benzéniques soudés à un groupe central tétravalent >CH—CH<.

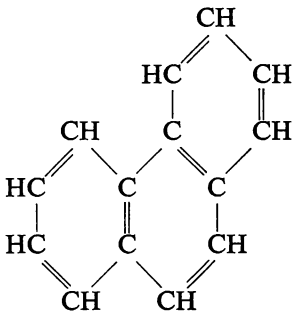
Contrairement au naphtalène, qui est essentiellement un corps synthétique dont les dérivés n'existent pas dans la nature, l'anthracène est la base de nombreux pigments végétaux (dérivés de l'anthraquinone, produit de l'oxydation de l'anthracène).

anthraquinone 

Enfin, citons un isomère de l'anthracène, le **phénantrène** $C_{14}H_{10}$, qui ne présente pas d'importance industrielle, mais par contre est à l'origine de nombreux corps biologiques animaux, exemple: cholestérol, hormones sexuelles (folliculine, progestérone, testostérone, androstérone), vitamine D_2, D_3, ou végétaux (exemple: morphine, alcaloïdes de l'opium, etc.).

Les dérivés de l'anthracène et du phénantrène ont la propriété de provoquer selon leur constitution des cancers ou d'avoir, au contraire, une action inhibitrice sur le développement de tumeurs.

phénantrène



19.3. — Les acides aminés (AA) et les protéines.

Les AA sont constitués d'hydrocarbures possédant une (ou plusieurs) fonctions amines et une (ou plusieurs fonctions) acide.

Exemple. — Le glycocole NH_2-CH_2-COOH

La lycine $NH_2-(CH_2)_4-CH(COOH)_2$

En milieu acide ces particules sont chargées +

$$NH_2-CH_2-COOH + H^+ \rightleftharpoons NH_3^+-CH_2-COOH$$

En milieu basique elles ont une charge −

$$NH_2-CH_2-COOH + OH^- \rightleftharpoons NH_2-CH_2-COO^- + H_2O$$

Les peptides: union de quelques acides aminés.

Les protéines: union de beaucoup d'acides aminés. Lors de cette polymérisation il y a élimination d'eau.

L'interféron est une protéine produite par l'organisme pour lutter contre certaines maladies à virus. Extraite du sang, elle permettra de les combattre.

CHAPITRE 20

QUELQUES INDUSTRIES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

Le carbone est l'un des seuls atomes susceptibles de se lier à lui-même pour former des chaînes; le nombre de molécules qui en résulte est donc quasi illimité. Les propriétés de ces molécules dépendent du nombre et de la nature des atomes, des fonctions qu'elles renferment, de la façon dont ces atomes sont liés, et de la disposition de ceux-ci dans l'espace, c'est-à-dire de l'architecture de la molécule. Bien qu'il soit encore impossible de déterminer à l'avance la structure qu'il faut donner à une molécule pour qu'elle présente telles propriétés désirées, pour qu'elle soit colorée ou transparente, pour qu'elle puisse être utilisée comme plastique ou comme textile, pour qu'elle possède des propriétés hypnotiques ou antiseptiques, le chimiste a néanmoins quelques points de repère. Il sait, par exemple, que certaines fonctions (alcool, aldéhyde, amine...), confèrent à la molécule des propriétés bien définies.

Il peut aussi procéder par analogie. Partant de formules connues de colorants ou de produits pharmaceutiques, par exemple, il peut en créer d'autres, de constitutions voisines.

L'analyse des produits naturels, pétrole, vitamines, hormones, textiles, la détermination de leur constitution, l'orientent et lui permettent souvent d'en refaire la synthèse. Le chimiste organicien est un constructeur de molécules, il parvient peu à peu, et souvent à la suite de travaux de plusieurs années, à édifier les molécules les plus compliquées, soit en modifiant la structure des molécules naturelles, soit en les fragmentant (essence de cracking, production du sucre et de l'alcool à partir de la cellulose du bois), soit encore en les synthètisant.

Les principales matières premières de la chimie organique industrielle sont: **les pétroles, les gaz naturels, les charbons** et **le bois.**

20.1. Textiles et plastiques.

Ce n'est guère que depuis une cinquantaine d'années que les chimistes sont parvenus à créer des matières textiles et plastiques de qualité. L'étude de substances naturelles telles que les pétroles, les constituants des milieux biologiques et des fibres textiles leur a montré qu'à côté des molécules connues jusqu'alors, renfermant quelques atomes ou quelques dizaines d'atomes, il en existait d'autres, beaucoup plus grosses (de quelques centaines à plusieurs milliers d'atomes), les **macromolécules.** Certaines d'entre elles possèdent des propriétés remarquables telles que la plasticité et l'élasticité. La cellulose qu'on rencontre dans le bois, par exemple, est constituée de longues molécules en forme de chaînes linéaires d'une masse moléculaire dépassant 10 000, susceptibles de constituer des fils tenaces et souples.

Les chimistes ont donc cherché à fabriquer de telles substances. Deux chemins s'offraient à eux: partir d'un produit naturel constitué de macromolécules et lui faire subir un traitement chimique susceptible d'améliorer ses propriétés. C'est ainsi que la cellulose traitée par un solvant approprié (liqueur de Schweitzer) peut être ensuite étirée en fils pour en faire des textiles ou étalée en surfaces très minces et transparentes qu'on utilise comme support en photographie par exemple. Mais le chimiste peut aussi construire, créer des macromolécules, partant de petites molécules qu'il associe, qu'il soude les unes aux autres. Dans ce cas, on distingue deux procédés:

20.1.1. La polymérisation.

Opération au cours de laquelle une même molécule (appelée monomère), non saturée, se soude à elle-même, et ceci n fois, n étant égal à 100, 500 ou davantage (ex. aldéhydes, voir 15.3.2).

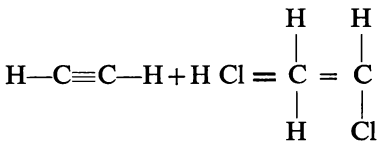
$$n\ CH_2 = CH_2 = (—CH_2—CH_2—)_n$$

La rupture d'une des doubles liaisons fait apparaître deux valences libres sur lesquelles se fait la soudure.

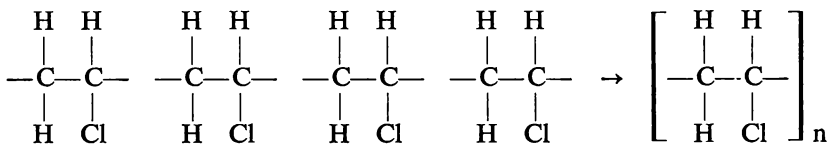
$$—CH_2—CH_2— \quad —CH_2—CH_2— \quad —CH_2—CH_2—$$

On arrête le phénomène de polymérisation en fixant sur les valences libres des extrémités de la chaîne, des groupements terminaux qui peuvent être l'un des radicaux donnés au paragraphe 13.1.2.

Exemple de polymérisation. On part de l'acétylène qui, traité par l'acide chlorhydrique, donne un produit d'addition, le chlorure de vinyle.



on polymérise alors par ouverture de la double liaison



20.1.2. La condensation ou polycondensation.

Dans ce cas, on part en général de deux petites molécules différentes qu'on soude l'une à l'autre, les valences nécessaires à ces liaisons étant créées par le départ, de chacune de ces molécules, d'une particule.

Prenons l'exemple du nylon: il est constitué par l'assemblage d'un grand nombre des deux molécules suivantes, celles de

l'hexaméthylène diamine ($H_2N—(CH_2)_6—NH_2$)

et celles de l'acide adipique ($HOOC—(CH_2)_4—COOH$)

La première perd 2 hydrogènes, la seconde 2 groupements OH selon la réaction

$$n\,[H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2] + n\,[HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH] = [{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}]_n + 2n\,H_2O$$

Comme on le voit, il y a deux valences non occupées aux extrémités du composé formé: pour arrêter la condensation, on fixe à l'une d'elles l'acide adipique et à l'autre l'hexaméthylène diamine, ce qui donne:

$$[NH_2{-}(CH_2)_6{-}NH_2] + [HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH] + [{-}(NH)_2{-}(CH_2)_{10}{-}(CO)_2{-}]_n = NH_2{-}(CH_2)_6{-}NH{-}[{-}(NH)_2{-}(CH_2)_{10}{-}(CO)_2{-}]_n{-}CO{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2O$$

c'est le **nylon**

On peut grouper les plastiques en:

Thermoplastiques: substances fluides à chaud et qui possèdent à froid une certaine rigidité qui les rend indéformables.

Thermodurcissables: plastiques qui durcissent sous l'influence de la chaleur et qui conservent la rigidité ainsi acquise après refroidissement. On connaît un très grand nombre de plastiques, tant naturels qu'artificiels. Nous donnons quelques exemples de plastiques synthétiques dans le tableau suivant:

Thermoplastiques [1]

Groupe	Nom usuel	Nature chimique
Hydrocarbures	Polythène	Polymérisation de l'éthylène $CH_2 = CH_2$ $[—CH_2—CH_2—]_n$
Résines vinyliques	Rhodopas	Polymérisation de l'acétate de vinyle $\left[—CH_2—\underset{\displaystyle O—CO—CH_3)}{\underset{\vert}{CH}}—\right]_n$
Résines vinyliques	Polystyrène	Polymérisation du styrène $\left[(—CH_2—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}—\right]_n$
Résines vinyliques	Teflon [2]	Polymérisation du tétrafluoroéthylène $(—CF_2—CF_2—)\,n$
Résines acryliques	Plexiglas	Polymérisation du méthacrylate de méthyle $\left[—CH_2—\underset{\displaystyle CO_2—CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}}—\right]_n$

[1] Ce tableau a été partiellement emprunté à l'ouvrage « Ere atomique ». Ed. R. Kister, Genève.

[2] Le téflon (PTFE) est un solide particulièrement résistant aux agents chimiques et à la chaleur (250°) aussi l'utilise-t-on pour la fabrication de récipients destinés aux liquides corrosifs et comme lubrifiant.

Plastiques thermodurcissables

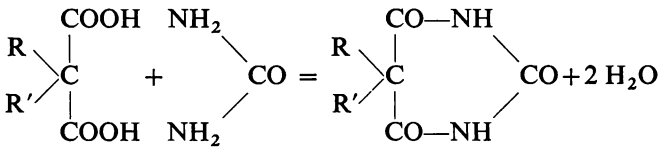
Phénoplastes	Bakélite	Polycondensation du phénol  et du formol $O=C(H)(H)$
Aminoplastes	Formica	Polycondensation du formol et de l'urée $O=C(NH_2)(NH_2)$
Polyesters		Polycondensation du glycérol $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$ et d'un diacide COOH ..... COOH

20.2. Chimie des produits pharmaceutiques.

Ce domaine est très vaste, aussi avons-nous choisi quelques exemples simples qui néanmoins donneront une idée du processus d'évolution des médicaments et des méthodes de travail qui ont permis de les découvrir.

20.2.1. Les barbituriques.

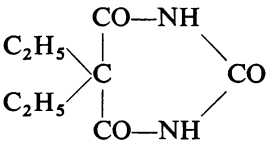
Ce sont des corps dérivés de l'urée et de l'acide malonique par une réaction du type suivant:



acide malonique substitué — urée — Barbiturique — Eau

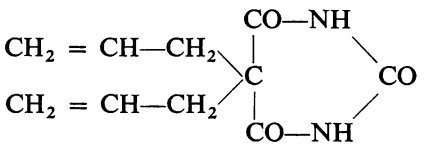
On remarqua qu'en remplaçant R et R′ par des radicaux variés, on obtenait des corps hypnotiques, mais de puissance variable avec la longueur et le type de ces radicaux; par exemple, si R et R′ sont tous deux des radicaux éthyles C_2H_5 on a

le **véronal**
ou diéthylmalonyl-urée

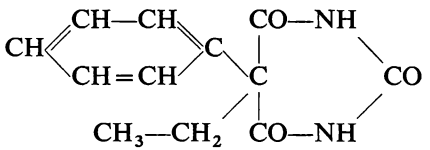


hypnotique relativement faible, déterminant le sommeil en 30 minutes environ, mais ne convenant pas pour les insomnies d'origine douloureuse ou fébrile.

En remplaçant les deux groupements éthyles C_2H_5 par des chaînes allyliques $—CH_2—CH = CH_2$ plus longues et non saturées, on augmente sensiblement l'effet hypnotique et analgésique, obtenant un médicament d'action puissante et rapide, le **Dial** ou Diallyl-malonyl-urée



On peut aussi remplacer un des groupements éthyles du véronal par un groupement cyclique



Phényl-éthyl-malonyl-urée

c'est le « **gardénal** » (« luminal »), ou phénobarbital, médicament calmant les états épileptiques, l'action calmante étant ici beaucoup plus nette et persistante que l'action hypnotique.

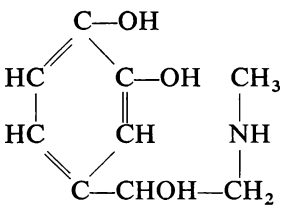
20.2.2. Les tranquillisants. — Les excitants...

Dans un autre domaine, on sait l'importance, hélas, énorme prise dans la vie moderne par l'abus des médicaments « excitants » et « tranquillisants ». Mais il faut aussi savoir que ces médicaments agissant au niveau le plus élevé, celui de l'esprit, ont véritablement révolutionné la thérapeutique des maladies mentales. En calmant les malades, ils permettent au médecin d'agir par psychothérapie. Grâce à la chimie, les hôpitaux psychiatriques sont enfin calmes. Profitons de toutes les occasions pour dire et redire qu'**excitants** et **tranquillisants ne doivent pas, ne doivent jamais être utilisés sans l'avis et le contrôle du médecin.**

Dans le cas des excitants, nous citerons le sulfate d'amphétamine (« benzédrine », « ortédrine » ou « maxiton »).

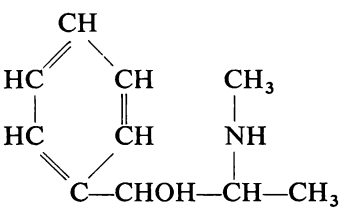
Il est intéressant de noter la parenté chimique des corps excitants avec:

l'adrénaline (la première hormone connue) sécrétée par les glandes surrénales, qui augmente la tension artérielle et les contractions cardiaques, contracte les capillaires jusqu'à l'anémie totale.

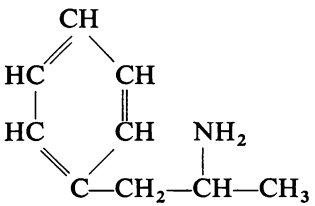


Adrénaline

l'éphédrine, alcaloïde de l'« Ephedra vulgaris » qui est également hypertenseur et vasoconstricteur.

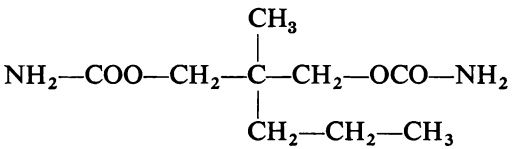


Ephédrine



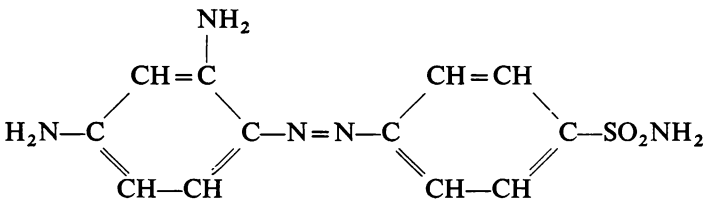
Amphétamine

Comme exemple de médicament « tranquillisant », nous donnerons le **méprobamate** connu en pharmacie entre autres sous les noms de « Equanil », « Miltown », « Quanil », « Pertranquil », etc.

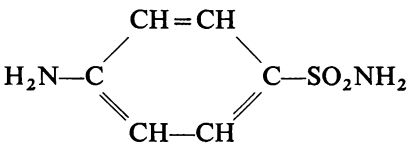


20.2.3. Les sulfamidés.

Enfin parmi les nombreux produits antibactériens, nous signalerons le « Prontosil », premier agent antibactérien connu. Remarquons que ces produits ne tuent pas les microbes et bactéries, mais gênent leur développement.



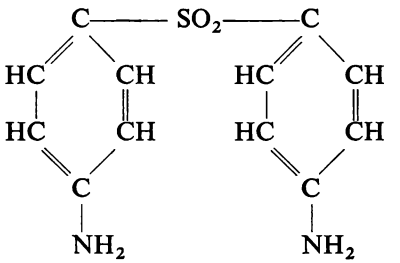
On était convaincu que le pouvoir bactéricide était lié à la présence de la fonction azoïque $-N = N-$. On démontra que la formule suivante plus simple



« Sulfamide »

était plus active et agissait aussi **in vitro** tandis que le Prontosil n'était capable que d'agir **in vivo** car l'organisme devait se charger d'effectuer la rupture du pont azoïque.

Signalons encore que, continuant les recherches, on arriva à un nouveau composé



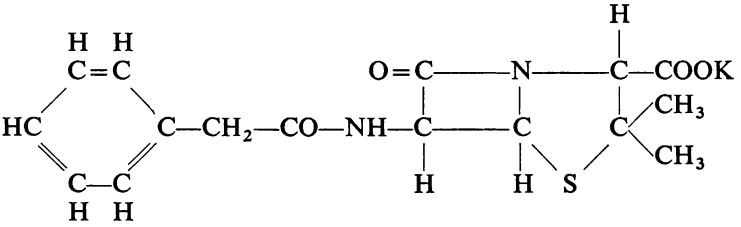
« Sulfone-mère »

médicament qui a révolutionné le traitement de la lèpre, considérée jusqu'alors comme incurable. Aujourd'hui, les lépreux peuvent après un an de traitement reprendre une vie normale. Actuellement, sur 5 millions de malades dans le monde, il n'y a, hélas, que le dixième qui soit soumis à un traitement et pourtant ce produit est très bon marché.

20.2.4. Les antibiotiques.

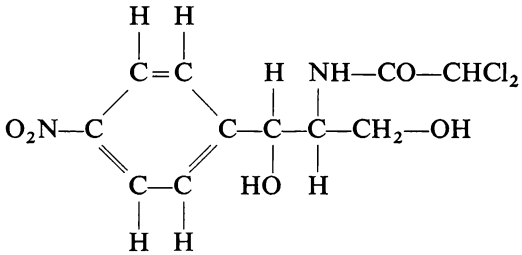
Les antibiotiques inhibent la reproduction et l'activité de certains germes. Un antibiotique déterminé n'agit que sur des microbes ou bactéries donnés.

Pénicilline.



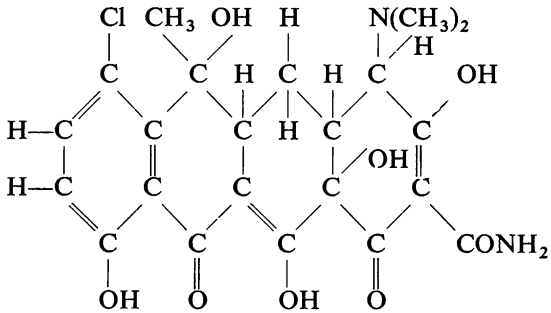
Penicillium G Kalium ou Benzyl pénicilline potassique.

« **Chloromycétine** ».

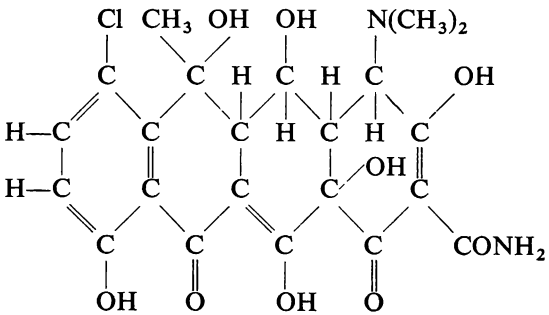


ou Chloramphénicol.

« **Auréomycine** » ou chlortétracycline.



« **Terramycine** » ou oxytétracycline.



Cette incursion rapide dans le domaine de la chimiothérapie nous permet cependant de comprendre le rôle prépondérant de la synthèse chimique dans la défense de la vie.

CHAPITRE 21

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

21.1. Généralités.

Le problème posé par l'étude des mécanismes réactionnels consiste à répondre à quatre questions:

a) Sous quelle forme, les molécules réagissent-elles? (voir 21.2)

b) De quelle façon réagissent-elles, c'est-à-dire quels sont les mouvements d'électrons? (voir 21.3)

c) En combien d'étapes les produits finaux sont-ils obtenus? Quels sont les produits intermédiaires? (voir 21.4 et 21.5)

d) Y a-t-il modification du contenu énergétique?

Toutes les réponses sont données grâce à des observations indirectes (cinétique, thermodynamique, stéréochimie, traceurs radioactifs, détection spectroscopique pour les intermédiaires instables, etc...).

D'une façon générale, les réactions organiques répondent au schéma suivant:



mais il est parfois difficile de distinguer entre **substrat** (c'est-à-dire substance qui subit la réaction) et **réactif** (c'est-à-dire substance qui la provoque).

En chimie organique, on observe quatre grands types de réaction:

a) **Substitution** (ou réaction de remplacement)

Exemples:

Substrat Réactif Produits

$$CH_3Cl + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaCl$$

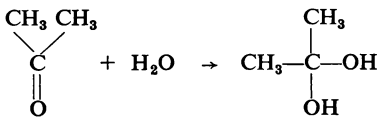
$$C_6H_6 + NO_2^{\oplus} \rightarrow C_6H_5NO_2 + H^{\oplus}$$

b) **Addition** (par ouverture d'une liaison π)

Exemples:

Substrat Réactif Produit

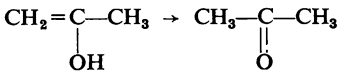
$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$



c) **Elimination** (réaction inverse de l'addition: on crée une liaison π)
Exemple:

$$CH_2OH—CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2+H_2O$$

d) **Réarrangement** (les atomes de la molécule se lient dans un ordre différent)
Exemple:



Tous ces types de réactions impliquent la rupture de liaisons, suivie de l'établissement de nouvelles. Envisager les détails de ces différentes étapes, c'est décrire le mécanisme réactionnel.

21.2. Réactions radicalaires et réactions ioniques.

La rupture d'un doublet de liaison peut se faire avec partage symétrique ou non des électrons du doublet de liaison.
Si le **partage** est **symétrique**, la molécule donne naissance à deux **radicaux**, caractérisés par

un électron non-apparié
une charge électrique nulle.

La présence de l'électron célibataire les rend réactifs.

Exemples:

$$A — B \rightarrow A. + .B$$

$$Cl_2 \rightarrow |\underline{\overline{Cl}}.+.\underline{\overline{Cl}}|$$

La cause d'un tel mécanisme de rupture est en général la chaleur ou la lumière (rayons UV) agissant sur un gaz.
Dans les **réactions radicalaires**, on distingue trois phases, que nous illustrerons avec l'exemple de l'halogénation d'un alcane (RH). Il s'agit d'une réaction de substitution.

1re phase: **Initiation** (c'est-à-dire formation de radicaux)

$$Cl_2 \xrightarrow{UV} |\underline{\overline{Cl}}. + .\underline{\overline{Cl}}|$$

2e phase: **Propagation** (c'est-à-dire réaction de substitution se développant en chaîne)

a) $|\underline{\overline{Cl}}.+RH \rightarrow R. + HCl$

b) $R. + Cl_2 \rightarrow RCl + |\overline{\underline{Cl}}.$

les réactions a et b se répètent.

3e phase: **Arrêt** (c'est-à-dire réaction au cours de laquelle les radicaux disparaissent)

$$R. + R. \rightarrow R_2$$

ou $|\overline{\underline{Cl}}. + |\overline{\underline{Cl}}. \rightarrow Cl_2$

Si le **partage** est **asymétrique**, la molécule donne naissance à des **ions**, dont l'un va disposer d'un doublet libre (:) et l'autre d'une orbitale vacante (■)

$$A \overset{\curvearrowright}{-} B \rightarrow A\blacksquare^{\oplus} + :B^{\ominus}$$

C'est la différence d'électronégativité qui va déterminer la charge des ions obtenus.

La formation d'une nouvelle liaison lors des **réactions ioniques** se fera par le processus inverse, sur d'autres ions:

$$A\blacksquare^{\oplus} + :X^{\ominus} \rightarrow A—X$$

$$:B^{\ominus} + \blacksquare Y^{\oplus} \rightarrow B—Y$$

Les réactions ioniques sont plus fréquentes que les réactions radicalaires. Nous nous bornerons donc à leur étude.

21.3. Réactifs électrophiles et nucléophiles.

Dans une réaction ionique, il importe de savoir si le réactif, c'est-à-dire la particule qui attaque le substrat, est riche ou pauvre en électrons, ce qui permettra de connaître le lieu de l'attaque et par suite de déterminer les mouvements des électrons.

Les réactifs riches en électrons sont soit des anions ($Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $OH^{\ominus}$, etc.), soit des molécules présentant des doublets non engagés dans une liaison ($:NH_3$; $H_2\ddot{O}:$; R—$\ddot{O}$—H, etc.), soit enfin des molécules contenant des doublets π qui déterminent une forte densité électronique (éthène, benzène, etc.). Ils sont dits **nucléophiles**, parce qu'ils tendent à se lier à un « noyau » possédant une orbitale vacante. Ils sont **donneurs d'électrons.** D'après la théorie de Lewis, ce sont des bases (voir 5.2).

Inversément, les réactifs pauvres en électrons, cations ($H^{\oplus}$, $NO_2^{\oplus}$, etc.) ou molécules possédant une lacune électronique (■BF_3, ■$AlCl_3$, etc.) sont dits **électrophiles**, car ils cherchent à se lier à une particule disposant d'un doublet libre. Ils sont **accepteurs d'électrons.** Ce sont des acides selon Lewis (voir 5.2).

Le caractère électrophile ou nucléophile du réactif et du substrat, ainsi que les effets inductif et mésomère donnent la possibilité de déterminer le mouvement des électrons au cours d'une réaction organique et par là même d'en décrire le mécanisme réactionnel. Dans les paragraphes suivants, nous en décrirons les grandes lignes, en illustrant chaque type de réaction par des exemples précis. Mais il est clair qu'il ne s'agit là que d'une approche du sujet, suffisante pour un étudiant débutant. Nous déborderions du cadre de cet ouvrage en développant davantage ce chapitre.

21.4. Réactions de substitution.

Selon la nature du réactif, la substitution est nucléophile ou électrophile.

21.4.1. Substitution nucléophile (le réactif est nucléophile).

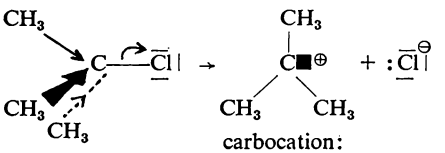
a) **Sur un hydrocarbure saturé.**

Exemple: remplacement d'un halogène par un groupe OH

$$R—Cl + OH^{\ominus} \rightarrow R—OH + Cl^{\ominus}$$

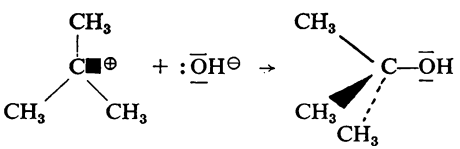
Deux mécanismes (en 1 ou 2 étapes) sont à envisager selon l'effet inductif des autres groupements fixés sur l'atome de carbone où s'effectue la substitution. Si les effets inductifs sont forts (comme dans $(CH_3)_3CCl$), la réaction a lieu en deux étapes, selon les schémas suivants:

1re étape **lente**: départ de l'ion $Cl^{\ominus}$



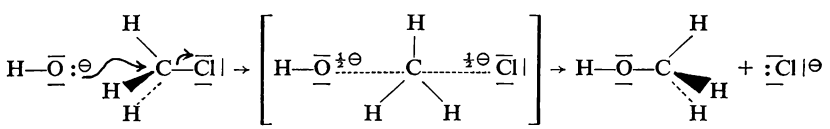
carbocation:
intermédiaire instable
(à hybridation sp^2)

2e étape **rapide:** fixation de l'ion $OH^{\ominus}$ par le carbocation



La nouvelle liaison s'établit **après** la rupture de l'ancienne.

Si les effets inductifs sont nuls ou faibles, la réaction a lieu en une seule étape, au cours de laquelle l'approche du réactif nucléophile repousse le doublet de liaison vers l'atome de chlore, créant ainsi la lacune électronique dont il a besoin pour se fixer. La nouvelle liaison s'établit **en même temps** que l'ancienne est rompue.

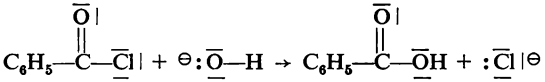


L'approche du réactif $OH^{\ominus}$ et le passage du doublet σ sur l'atome de chlore s'effectuent en **synchronisme** et en **continu**, avec formation d'un état de transition, qui représente la situation à mi-réaction. Ce n'est pas un intermédiaire.

La différence entre les deux processus est nettement marquée par l'apparition d'une inversion de la molécule dans le second cas.

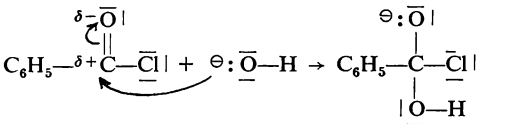
b) Sur un composé non saturé

Exemple :



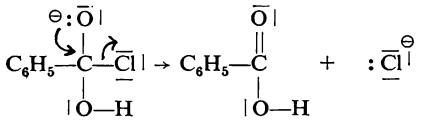
La substitution s'effectue en deux étapes, avec formation d'un intermédiaire. Elle joue sur la mobilité du doublet π entre C et O.

1re étape:



intermédiaire

2e étape:



acide benzoïque

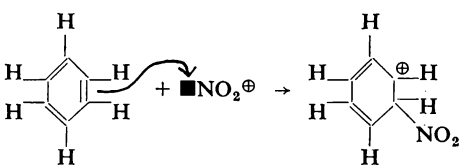
21.4.2. Substitution électrophile (le réactif est électrophile).

C'est le mécanisme des substitutions sur le noyau benzénique, zone riche en électrons π. L'un des doublets π peut se fixer momentanément sur l'orbitale vacante du réactif.

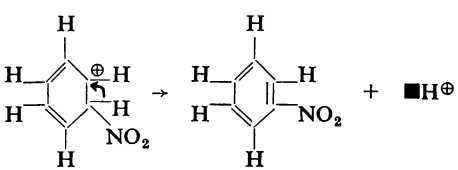
Exemple:

$$C_6H_6 + \blacksquare NO_2^{\oplus} \rightarrow C_6H_5NO_2 + \blacksquare H^{\oplus}$$

1re étape:



2e étape:



21.5. Réactions d'addition.

Les réactions d'addition sont spécifiques aux composés non saturés. Leur mécanisme diffère selon qu'elles s'effectuent sur une liaison multiple entre deux atomes de carbone (alcènes et alcynes) ou entre un atome de carbone et un hétéroatome. La nature du réactif qui déclenche la réaction détermine le type d'addition, électrophile ou nucléophile.

21.5.1. Addition électrophile.

La plupart des réactions des alcènes et des alcynes sont des additions amorcées par un réactif électrophile. Elles s'effectuent par étapes et entraînent la formation de cations intermédiaires.

Exemple: Addition d'acide chlorhydrique sur du 1-propène.

A priori, deux équations peuvent être proposées:

$$CH_2=CH—CH_3 + HCl \rightarrow CH_2Cl—CH_2—CH_3$$
$$\text{et } CH_2=CH—CH_3 + HCl \rightarrow CH_3—CHCl—CH_3$$

La connaissance des mouvements possibles des électrons résultant d'effets inductif ou mésomère permet d'écarter la première solution proposée. En effet, la présence du groupe méthyle entraîne une délocalisation du doublet π selon:

$$\overset{\delta-}{CH_2}=\overset{\delta+}{CH}\leftarrow CH_3$$

et une polarité des deux atomes de carbone porteurs de la liaison multiple. L'addition s'effectue en deux étapes.

1re étape:

$$H\blacksquare^{\oplus} + \overset{\delta-}{CH_2}=\overset{\delta+}{CH}\leftarrow CH_3 \rightarrow CH_3—\overset{\oplus}{CH}—CH_3$$

2e étape:

$$CH_3—\overset{\oplus}{CH}—CH_3 + :\underline{\overline{Cl}}|^{\ominus} \rightarrow CH_3—CHCl—CH_3$$

La théorie électronique confirme la règle de Markownikoff énoncée empiriquement en 1871. Elle stipulait, en effet, que lors de l'addition de XH à une double liaison, l'hydrogène se fixe sur le carbone déjà porteur du plus grand nombre d'hydrogène.

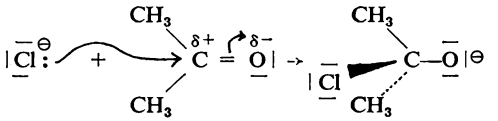
21.5.2. Addition nucléophile.

Les atomes de carbone de groupements fonctionnels polaires ($>C=O$, $>C=N—$, $-C\equiv N$, etc.) sont tous réactifs vis-à-vis des agents nucléophiles. Dans ce second cas, la réaction se fait également par étapes, avec formation d'anions intermédiaires.

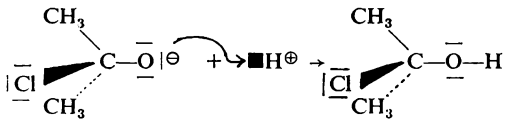
Exemple: Addition d'acide chlorhydrique sur l'acétone

Par suite de la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et celui d'oxygène, le doublet π se délocalise vers l'oxygène engendrant une charge positive sur le carbone qui est le siège de l'attaque du réactif nucléophile.

1re étape:



2e étape:



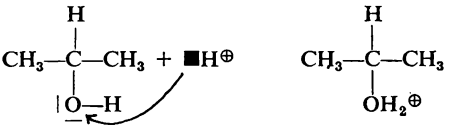
21.6. Réactions d'élimination.

Il s'agit de l'inverse d'une réaction d'addition (voir 21.5). La molécule perd deux atomes liés soit à deux atomes de carbone adjacents, ce qui engendre une double (ou une triple) liaison, soit à deux atomes de carbone non contigus, ce qui entraîne une cyclisation.

Une élimination a souvent lieu en milieu acide. L'ion $H^{\oplus}$ joue le rôle d'un catalyseur.

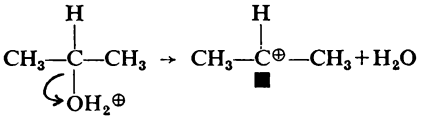
Exemple: Déshydratation d'un alcool (en milieu acide)

1re étape:

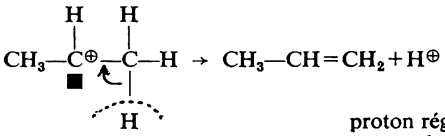


La fixation de l'ion $H^{\oplus}$ sur le groupe OH rend la liaison $C-OH_2^{\oplus}$ plus polaire, ce qui en facilite la rupture.

2e étape:



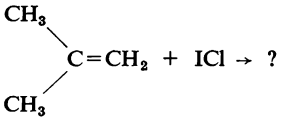
3e étape:



proton régénéré
(= catalyseur)

21.7. Exercices.

1. — Soit la réaction suivante à complèter:



Indiquer:

a) le type auquel appartient cette réaction

b) le détail du mécanisme

c) le nom du composé obtenu.

2. — Sachant que l'aniline, en milieu acide, fixe facilement un proton, expliquer pourquoi lors de l'introduction d'un substituant sur l'aniline ($C_6H_5NH_2$) celui-ci se fixe en position ortho et para lorsqu'on travaille en milieu neutre, tandis qu'il est orienté en position méta si l'on travaille en milieu acide.

3. — Sachant que la substitution sur un noyau benzénique est toujours électrophile, trouver la (ou les) position(s) où ira se placer le second substituant:

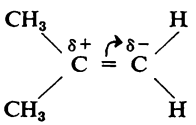
a) dans une molécule de chlorobenzène

b) dans une molécule de nitrobenzène.

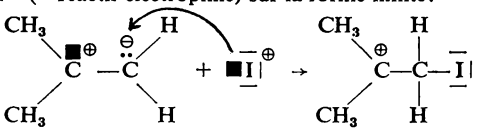
Réponses.

1. — **a)** Il s'agit d'une réaction d'addition électrophile (se fait sur une liaison C=C)

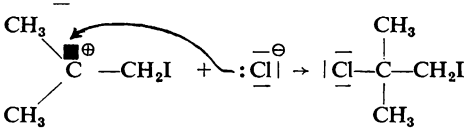
b) Formule hybride:



Fixation de l'ion $I^{\oplus}$ (=réactif électrophile) sur la forme limite:

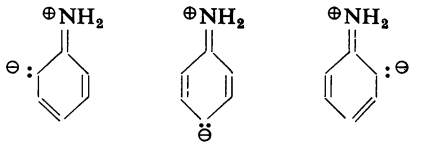


Fixation de l'ion $|\overline{\underline{Cl}}:^{\ominus}$



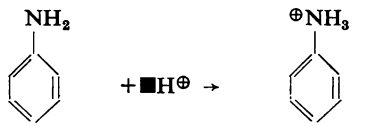
c) 2 chloro 1 iodo 2 méthyl propane

2. — **a)** en **milieu neutre**, la résonance conduit aux formules ioniques limites suivantes pour l'aniline (voir 14.3.4)

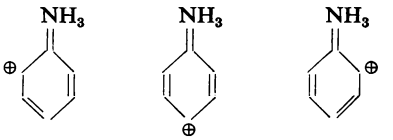


La substitution d'un noyau benzénique se fait toujours par un réactif électrophile. Les positions ortho et para ont un doublet libre qui permet la fixation du réactif électrophile.

b) **en milieu acide**, le groupement fonctionnel $-\overline{N}H_2$ fixe un proton. La délocalisation des doublets π se fait en sens contraire de l'exemple précédent.



Formules limites:



Les positions ortho et para ont une charge positive. Comparativement à ces deux positions, le carbone situé en méta est relativement riche en électrons. Le réactif électrophile vient s'y fixer.

3. — **a)** Le substituant Cl est donneur d'une paire p. Comme dans l'exemple 2 a) ci-dessus, les positions ortho et para peuvent prendre une charge négative (voir 14.3.4). C'est là que se place le second substituant.

b) Le groupement nitro $-NO_2$ est accepteur d'électrons. Comme dans l'exemple 2 b) ci-dessus, le second substituant (électrophile) vient se fixer en position méta.

Tableau de quelques couples acide-base

ACIDE		BASE		pK_a du couple
Nom	**Formule**	**Nom**	**Formule**	
ac. acétique	CH_3COOH	acétate	CH_3COO^-	4,7
ammonium	NH_4^+	ammoniac	NH_3	9,2
ac. bromhydrique	HBr	bromure	Br^-	ac. fort
ion calcium	$Ca(H_2O)^{2+}$	monohydroxyde de Ca	$Ca(OH)^+$	12,6
ac. carbonique	H_2CO_3	hydrogénocarbonate	HCO_3^-	6,3
hydrogénocarbonate	HCO_3^-	carbonate	CO_3^{--}	10,2
ac. chlorhydrique	HCl	chlorure	Cl^-	ac. fort
ac. cyanhydrique	HCN	cyanure	CN^-	9,3
dithizone	DH	dithizonate	D^-	4,5
ac. fluorhydrique	HF	fluorure	F^-	3,2
ac. hypochloreux	$HClO$	hypochlorite	ClO^-	7,5
ac. iodhydrique	HI	iodure	I^-	ac. fort
ac. nitreux	HNO_2	nitrite	NO_2^-	3,3
ac. nitrique	HNO_3	nitrate	NO_3^-	ac. fort
ac. oxalique	$H_2C_2O_4$	hydrogèno oxalate	$HC_2O_4^-$	1,2
hydrogèno oxalate	$HC_2O_4^-$	oxalate	$C_2O_4^{--}$	4,3
ac. phosphorique	H_3PO_4	dihydrogènophosphate	$H_2PO_4^-$	2,1
dihydrogénophosphate	$H_2PO_4^-$	monohydrogénophosphate	HPO_4^{--}	7,2
monohydrogénophosphate	HPO_4^{--}	phosphate	PO_4^{---}	12,4
ac. sulfhydrique	H_2S	hydrogénosulfure	SH^-	7,0
hydrogénosulfure	HS^-	sulfure	S^{--}	13,0
ac. sulfurique	H_2SO_4	monohydrogénosulfate	HSO_4^-	ac. fort
monohydrogénosulfate	HSO_4^-	sulfate	SO_4^{--}	1,9
ac. sulfureux	H_2SO_3		HSO_3^-	1,85
hydrogénosulfite	HSO_3^-		SO_3^{--}	7,2
ac. chromique	H_2CrO_4		$HCrO_4^-$	0,75
hydrogénochromate	$HCrO_4^-$		CrO_4^{--}	6,42

Potentiels normaux d'oxydo-réduction (à 25°)

Réaction du couple	E_0 (volt)
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\downarrow$	+0,80
$Br_2 + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Br^-$ (milieu HBr)	+1,09
$Ce^{+4} + e \rightleftharpoons Ce^{+3}$ (milieu HNO_3 N)	+1,60
$Cu^{+2} + 2\,e \rightleftharpoons Cu\downarrow$	+0,34
$Cl_2\uparrow + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Cl^-$ (milieu HCl)	+1,36
$Cr_2O_7^{-2} + 14\,H^+ + 6\,e \rightleftharpoons 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O$	+1,33
$Fe^{+3} + e \rightleftharpoons Fe^{+2}$ (milieu $HClO_4$ 0,025-0,3 N)	+0,77
$2\,H^+ + 2\,e \rightleftharpoons H_2\uparrow$	0,00
$I_2\downarrow + 2\,e \rightleftharpoons 2\,I^-$	+0,54
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na\downarrow$	—2,70
$Ni^{+2} + 2\,e \rightleftharpoons Ni\downarrow$	—0,23
$Zn^{+2} + 2\,e \rightleftharpoons Zn\downarrow$	—0,76
$Al^{3+} + 3\,e \rightleftharpoons Al\downarrow$	—1,66
$Mg^{2+} + 2\,e \rightleftharpoons Mg\downarrow$	—2,37
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
$SO_4^{--} + 4\,H^+ + 2\,e = H_2SO_3 + H_2O$	0,17 v.
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e = Mn^{++} + 4\,H_2O$	1,51 v
$Sn^{4+} + 2\,e = Sn^{2+}$	0,13
$NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e = HNO_2 + H_2O$	0,94
$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	0,99
$Fe^{2+} + 2\,e = Fe$	—0,44
$F_2 + 2\,e = 2\,F^-$	2,97

Constantes de stabilité successives des quelques complexes

Complexes	log K_s^1	log K_s^2	log K_s^3	log K_s^4	log K_s^5	log K_s^6
Amminés (NH_3):						
argent	3,4	4,0				
cuivre (II)	4,13	2,48	2,87	2,11		
mercure (II)	8,80	8,70	1,0	0,9		
zinc	2,27	2,34	2,40	2,05		
Bromures (Br^-):						
mercure (II)	9,05	8,25	2,4	1,3		
Chlorure (Cl^-):						
argent	2,9	1,8	0,3	0,9		
fer (III)	0,6	0,1				
mercure (II)	6,7	6,5	0,9	1,0		
Cyanures (CN^-):						
argent	0,00	0,00	0,00	0,00		
mercure (II)	18,0	16,7	3,8	3,0		
cuivre	0,00	0,00	0,00	0,00		
Fluorures (F^-):						
aluminium	6,1	5,05	3,85	2,7	1,7	0,3
fer (III)	5,2	4,0	2,7			
Hydroxydes (OH^-):						
argent	2,3	1,3	1,2			
cuivre	6,0	6,7	3,3	1,5		
fer (III)	11,0	10,7	9,5			
plomb	6,2	3,9	3,0			
zinc	4,4	6,9	1,8	1,4		
Iodures (I^-):						
mercure (II)	9,0	8,2	3,4	1,3		
plomb	1,1	0,3	0,8			

Produits de solubilité (exprimés en pPS)

Carbonates	baryum	$BaCO_3$	9,3
	calcium	$CaCO_3$	8,3
	magnésium	$MgCO_3$	4,6
	manganèse	$MnCO_3$	10,0
	plomb	$PbCO_3$	13,0
	zinc	$ZnCO_3$	10,0
Chlorures	argent	$AgCl$	9,8
	plomb	$PbCl_2$	4,8
Chromates	argent	Ag_2CrO_4	11,4
	plomb	$PbCrO_4$	13,7
Fluorures	calcium	CaF_2	10,4
	plomb	PbF_2	7,4
Hydroxydes	aluminium	$Al(OH)_3$	32,0
	chrome	$Cr(OH)_3$	30,3
	cuivre	$Cu(OH)_2$	19,0
	fer (II)	$Fe(OH)_2$	15,0
	fer (III)	$Fe(OH)_3$	37,0
	magnésium	$Mg(OH)_2$	11,0
	manganèse	$Mn(OH)_2$	13,0
	plomb	$Pb(OH)_2$	15,0
Phosphates	calcium	$Ca_3(PO_4)_2$	26,0
Sulfates	baryum	$BaSO_4$	10,0
	calcium	$CaSO_4$	4,2
	plomb	$PbSO_4$	7,8
Sulfures	argent	Ag_2S	49,2
	cuivre	CuS	35,2
	étain	SnS	25,0
	manganèse	MnS(vert)	13,0
	mercure	HgS	51,8
	plomb	PbS	27,9
	zinc	ZnS	21,0

Tableau des principales valences

	Symbole	Principales valences		Symbole	Principales valences
Aluminium	Al	3	Iode	I	1–3–5–7
Antimoine	Sb	3–5	Krypton	Kr	0
Argent	Ag	1	Lithium	Li	1
Argon	A	0	Magnésium	Mg	2
Arsenic	As	3–5	Manganèse	Mn	2–4–7
Azote	N	3–5	Mercure	Hg	1–2
Baryum	Ba	2	Néon	Ne	0
Bismuth	Bi	3	Nickel	Ni	2
Bore	B	3	Or	Au	1–3
Brome	Br	1–3–5–7	Oxygène	O	2
Cadmium	Cd	2	Phosphore	P	3–5
Calcium	Ca	2	Platine	Pt	2–4
Carbone	C	4	Plomb	Pb	2–4
Chlore	Cl	1–3–5–7	Potassium	K	1
Chrome	Cr	3–6	Radium	Ra	2
Cobalt	Co	2	Sélénium	Se	2–4–6
Cuivre	Cu	1–2	Silicium	Si	4
Etain	Sn	2–4	Sodium	Na	1
Fer	Fe	2–3	Soufre	S	2–4–6
Fluor	F	1	Strontium	Sr	2
Hélium	He	0	Tungstène	W	6
Hydrogène	H	1	Zinc	Zn	2

Quelques constantes thermochimiques.

	Chaleurs de formation	Chaleurs de réaction
H_2O_{liq}	69 Kcal	$2\,H_2+O_2 = 2\,H_2O_{liq}+2.69$ Kcal
H_2O_{vap}	58 Kcal	$2\,H_2+O_2 = 2\,H_2O_{vap}+2.58$ Kcal
CO_2	94 Kcal	$C+O_2 = CO_2+94$ Kcal
CH_4	19 Kcal	$CH_4+2\,O_2 = CO_2+2\,H_2O_{liq}+213$ Kcal
C_2H_2	−59 Kcal	$C_2H_2+2\frac{1}{2}\,O_2 = 2\,CO_2+H_2O_{liq}+316$ Kcal
CO	26 Kcal	$CO+\frac{1}{2}\,O_2 = CO_2+68$ Kcal
HCl	22 Kcal	$H_2+Cl_2 = 2\,HCl+2.22$ Kcal
NH_3	11 Kcal	$N_2+3\,H_2 = 2\,NH_3+2.11$ Kcal
CH_3OH	60 Kcal	$CH_3OH+1\frac{1}{2}\,O_2 = CO_2+2\,H_2O_{liq}+172$ Kcal
C_2H_5OH	67 Kcal	$C_2H_5OH+3\,O_2 = 2\,CO_2+3\,H_2O_{liq}+328$ Kcal
C_6H_6	−12 Kcal	$C_6H_6+7\frac{1}{2}\,O_2 = 6\,CO_2+3\,H_2O_{liq}+783$ Kcal
C_2H_4	−20 Kcal	$C_2H_4+3\,O_2 = 2\,CO_2+2\,H_2O_{liq}+346$ Kcal
C_2H_6	25 Kcal	$C_2H_6+3\frac{1}{2}O_2 = 2\,CO_2+3\,H_2O_{liq}+370$ Kcal
$C_6H_{12}O_6$	314 Kcal	$C_6H_{12}O_6+6\,O_2 = 6\,CO_2+6\,H_2O+674$ Kcal

INDEX ALPHABÉTIQUE

Abréviation, 367
Absorption, 48
Acétone, 297
Acétylène, 269
Acide, 70, 72, 98, 105, 298
Acide (acétique), 298
Acides aminés, 319
Acide (benzoïque), 317
Acide chlorhydrique, 195
Acides (fonction), 298
Acide (formique), 298
Acide sulfurique, 192
Acide-base (constante), 111
Acide-base (tableau), 341
Acide nitrique, 187
Actinium 227 (famille), 219
Action de masse (loi), 88
Activation (radioactive), 223, 239
Addition électrophile, 337
Addition nucléophile, 337
Addition (réactions), 267, 313, 332, 337
Adrénaline, 327
Adsorption, 48
Affinité (électronique), 159
Alcalino-terreux, 179
Alcalins (métaux), 177
Alcool (fonction), 291, 292, 306
Alcools (propriétés), 292
Aldéhyde (fonction), 294
Aldéhyde (propriété), 295
Aliphatique, 263
Alliages, 200
Alpha, 225
Aluminium (et sels), 196
Amides, 304
Amidon, 311
Amines, 304
Aminoplastes, 325
Ammoniac, 186
Amphétamine, 328
Analyse immédiate, 45, 47
Angström, 9, 365
Anions, 133
Anhydride, 69, 303
Anhydride sulfureux, 191
Anhydride sulfurique, 191
Anhydride carbonique, 182
Aniline, 316
Anthracène, 317
Anthraquinone, 318
Antibiotiques, 329
Appariés (électrons), 16
Aromatique, 313
Aromatique (série), 313
Atome (dimension), 9
Atome (structure), 11
Atome (symbole), 10
Atome gramme, 35
Artificiels (isotopes), 20
Auréomycine, 330
Avogadro (nombre), 35
Avogadro (hypothèse), 38, 40
Azote (cycle), 189
Azote (groupe), 184 à 189

Bakélite, 325
Barbituriques, 325
Bases, 105
Becquerel, 216
Benzène, 313, 314
Benzène (dérivés), 316
Benzoïque (acide), 317
Bohr, 11
Bombe atomique, 233
Bombe H, 237
Brome, 193
Brönsted (théorie), 105

Calcium, 180
Calorie, 151
Cation, 133
Carbone, 181
Carbone (monoxyde), 182
Carbonique (dioxyde), 182
Carbonate (sodium), 178
Catalyse, 91
Catalyseur, 91
Célibataire (électron), 16
Cellulose, 311
Centrifugation, 46
Cétones (fonction), 296
Cétones (propriétés), 297
Chadwick, 222
Chaîne (fermée), 254, 313

Chaîne (long.), 260
Chaîne (ouverte), 254
Chaîne (réaction en), 231
Chaleur (combustion), 154
Chaleur (formation), 154, 155
Chaleur (fusion), 151
Chaleur (réaction), 154
Chimie (descriptive), 167
Chimie (nucléaire), 213
Chlore, 193, 194
Chlore (composés), 195
Chloromycétine, 330
Chlorure (sodium), 178
Cinétique chimique, 84
Classification périodique, 22
Colloïdales (solutions), 142
Comburants, 157
Combustion, 157
Complexe, 99, 118
Complexes stabilité (tableau), 343
Composés (aromatiques), 313
Composés organiques (structure), 254
Composés (peu solubles), 143, 144
Concentration (calculs), 119
Concentration (molaire), 83
Condensation, 322
Constante (acide-base), 111
Constante (désintégration), 238
Constante dissociation (eau), 106, 174
Constante (équilibre), 89
Constante thermochimique (tableau), 346
Coordination, 58, 59, 60, 277
Corps composés, 50
Corps purs, 33, 44
Corps simples, 33, 34, 50
Corps composés, 33, 34, 50
Couches (électroniques), 14
Couples (acide-base), 106, 341
Couples (Redox), 126
Covalence, 53, 54, 58
Cristallisation fractionnée, 47
Cristallisation (eau), 174
Curie, 216, 241
Cycle (azote), 189
Cycles (hydrocarbures), 261
Cyclotron, 221

Dalton (loi), 37
Datage, 247
Décantation, 46
Densité (gaz), 40
Descriptive (chimie), 166
Deshydrogénation, 294
Désintégration, 223, 227, 237
Détection (radioisotopique), 244
Deutérium (deuton), 21, 214
Dial, 326
Dimension (atomes), 9
Dioïques, 306
Diols, 306
Diosides, 311
Dioxyde de carbone, 182
Disaccharides, 311
Discontinuité, 9
Dissociation (acide, sels, complexe), 96
Dissociation (électrolytique), 58, 94
Dissociation (énergie), 160
Dissolution, 45
Distillation, 47, 294
Donneur d'électrons, 59
Doublet, 54
Ductibilité, 199
Dureté, 198
Dynamite, 307

Eau, 101, 174
Eau (lourde), 175
Eau (pure), 107
Effet inductif, 282
Effet stérique, 289
Einstein, 227
Electrochimie, 137
Electrolyse, 133, 203
Electrolyse (tableau), 134
Electrolytes (force), 133, 142
Electrolytique (dissociation), 58, 94
Electron, 12, 226
Electrons (appariés), 16
Electron (célibataire), 16
Electrons (couches), 13, 14
Electron (de valence), 18, 19
Electron-volt, 228, 361
Electro-négativité, 26, 27
Electrophile (addition), 337
Electrophile (réaction), 334
Electrovalence, 57
Eléments, 20, 24
Eléments transition, 24, 26
Elimination (réactions), 268, 333, 338
Empois, 312
Endothermique (réaction), 153
Energie chimique, 158
Energie dissociation, 160
Energie (électron), 13
Energie (interne), 152
Energie (liaison), 53
Energie (nucléaire), 227
Energie (réticulaire), 160

Engrais (azotés), 188
Ephédrine, 327
Equations, 79
Equations (nucléaires), 221
Equations (Redox), 126, 127
Equations (thermochimiques), 153
Equilibres, 82, 86
Equimolaire, 83
Equivalent, 135
Estérification, 302
Esters, 301
Etat (gazeux), 67
Etat (liquide), 68
Etat (physique), 66
Etat (solide), 66
Ethanal, 296
Ethanoïque, 298
Ethanol, 293
Ethers, 301
Ethers-oxydes, 302
Ethylène, 269
Excitants, 327
Exothermique (réaction), 153
Explosifs, 188

Facteur (équilibre), 90
Facteur (modifiant solubilité), 145 à 148
Facteur (modifiant E), 132
Famille (éléments), 23, 24
Fermentation, 294
Filtration, 45
Fission, 231
Fission (produits), 233
Fluor, 193
Fonction (acide), 298
Fonction (alcool), 291
Fonction (aldéhyde), 294
Fonction (cétone), 296
Fonctions (multiples), 306
Fonction organique, 291
Fonction (tableau), 300
Force ionique, 67
Formica, 325
Formule, 32
Formule (chaîne ramifiée), 256
Formule générale (acide-base), 111
Fraction isotopique, 21, 240
Fréons, 331
Fusion, 235

Gamma (émission), 226
Gardénal, 326
Gay Lussac (loi), 37
Glucides, 310
Glucose, 311
Glycérine, 306
Glycols, 306
Grasses (matières), 307
Grasse (série), 263
Guldberg et Waage, 88

Halogènes, 193
Hérédité, 235
Hess (loi), 155
Hétérogène (mélanges), 44, 82
Homogène (mélanges), 46, 82
Hybridation, 278, 281
Hydracides, 72
Hydrates de Carbone, 310
Hydratation (chaleur), 160
Hydratation (ions), 101
Hydrocarbure aliphatique, 263
Hydrocarbures (chaînes), 254, 263
Hydrocarbures (généralités), 260
Hydrocarbures (non saturés), 255
Hydrocarbures (saturés), 255
Hydrocarbures (structure), 278
Hydrogène, 167
Hydrogène (Pont), 174
Hydrogène sulfuré, 191
Hydronium, 110
Hydroxydes, 73
Hydroxyles, 74
Hybridation digonale, 280
Hybridation trigonale, 279
Indicateur, 74
Induction, 282
Industrie (organique), 320
Insaturation (degré), 261
Interferon, 319
Iode, 193
Iode (lampe), 158
Ioniques (réactions), 94
Ionisation (potentiel), 159
Ions, 57, 94
Irradiation, 223, 239
Irréversible (réaction), 86
Isomérie, 256, 257, 259
Isotopes, 20, 21
Isotopes (détection), 244
Isotopes (production), 243
Isotopes (radioactifs), 223, 243

Joliot-Curie, 223

Lampe (iode), 158
Lavoisier (loi), 36
Lévigation, 45

Lewis (théorie), 117
Liaison (atome), 53
Liaison (métallique), 67
Liaisons (organiques), 274
Liaisons (π), 276
Liaisons (σ), 275
Lithium, 177
Loi (Avogadro), 38
Lois (fondamentales), 36
Loi (Gay-Lussac), 37
Loi (Guldberg et Waage), 88
Loi (Hess), 155
Lois (masse), 36, 37
Lois (radioactivité), 224
Lois (volume), 37, 40
Lucrèce, 8
Luminal, 326

Macromolécule, 321
Magnésium, 179
Maltage, 293
Masse (atomique), 12
Masses atomiques (tableau III-IV)
Masse (moléculaire), 34
Masse (relative), 12
Masse spécifique (gaz), 40
Matières grasses, 307
Matières grasses (saponif.), 308
Mécanisme (organique), 332
Médicales (applications), 245
Mélanges, 44, 47
Mendeléjeff, 22
Méprobamate, 328
Mésomérie, 285, 286
Meson, 230
Métalloïdes, 24
Métallurgie, 201
Métaux, 24, 68, 197
Métaux (alcalino-terreux), 179
Métaux (alcalins), 177
Métaux (classification), 203
Métaux (généralités), 197
Métaux (nobles), 204
Métaux (propriétés mécaniques), 198
Méthanal, 295
Méthane, 269
Méthanoïque, 298
Méthanol, 293
Milieux (hétérogène), 44, 82
Milieux (homogène), 46, 82
Minerais, 197, 201
Molaire (solution), 83
Moléculaire (réaction), 84, 85
Molécule-gramme, 35
Molécules, 31
Molécules organiques (effets structuraux), 282
Monosaccharides, 310

Naphtalène, 317
Neutralité, 107, 108
Neutron, 12, 217
Nitrique (acide), 187
Niveaux énergétiques, 16
Nombre (atomique), 12, 23
Nombre (d'oxydation), 61
Nombre (quantique), 14
Nomenclature, 68
Nomenclature (nucléaire), 214
Nomenclature (organique), 260, 263, 300
Nomenclature (tableau), 77
Non métaux, 68
Normale (solution), 135
Noyau (structure), 215
Nucléaire (chimie), 213
Nucléaire (énergie), 227, 230
Nucléophiles (réactions), 335
Nylon, 323

Ordre ((réaction), 83
Oléique (acide), 307
Orbitale (liaison), 275
Orbitales, 14, 15, 274
Orbitales (forme), 274
Ordre des réactions, 83
Organique (chimie), 253
Oses, 310
Oxacides, 71
Oxydant, 122
Oxydation, 122
Oxydation anodique, 133
Oxydation (définition), 122
Oxydation (nombre), 61
Oxydes, 69
Oxydo-réduction, 122, 125
Oxygène, 171
Ozone, 172

Palmitique (acide), 307
Particules (en solution), 98, 119
Pauling, 26
Pénicilline, 329
Période, 23
Période (radioactive), 225
Perte de masse, 228
Pétroles, 270
pH, 107, 108
Phases, 82

Phénantrène, 319
Phénoplastes, 325
Phosphore, 184
Pi (liaison), 276
Pile atomique (réacteur), 231, 232
Plastiques, 321
Plexiglas, 324
Polycondensation, 322
Polyesters, 325
Polymérisation, 296, 322
Polystyrène, 324
Polythène, 324
Polyvinyles, 324
Positon, 223, 226
Potassium, 177
Potentiel (ionisation), 159
Potentiels normaux (tableau), 342
Potentiel Redox, 129
Pouvoir calorifique, 158
Prévision (réaction), 100
Production (isotope), 243
Produits, 332
Produit fission, 233
Produit ionique (eau), 106
Produits (pharmaceutiques), 325
Produit solubilité, 143
Produits solubilité (tableau), 344
Propellants, 189
Propriété (particule), 98, 119
Protéines, 319
Proton, 12, 217
Proton (conc.), 111
Proton (théorie du), 105
Proust (loi), 36
Pyroligneux (acide), 293

Quantiques (nombres), 14

Racines (hydrocarbures), 261
Radicaux, 333
Radicaux (hydrocarbures), 261
Radioactive (période), 224, 225
Radioactivité (artificielle), 223
Radioactivité (lois), 224
Radioactivité (naturelles), 216 à 220
Radioactivité (propriétés), 224
Radiochimie, 213
Radioisotopes (détection), 244
Radioisotopes (tableau), 246
Radicalaire (réaction), 333
Radium, 218, 219, 220
Rayons (α), 216, 225
Rayons (β), 216, 226
Rayons (γ), 217, 226
Réacteur (atomique), 232, 243
Réactifs (électrophiles), 334
Réactifs (nucléophiles), 334
Réactions, 79
Réactions (addition), 267, 337
Réaction (chaleur), 154
Réaction (combustion), 154
Réaction (élimination), 268, 338
Réactions (en chaîne), 231
Réaction (formation), 154
Réaction (ionique), 94
Réaction (irréversible), 86
Réaction (mono-bi-tri-mol.), 84, 85, 86
Réactions (nucléaires), 221, 244
Réactions (ordre), 83
Réactions organiques (types), 266
Réaction (prévision), 100
Réactions (radicalaires), 333
Réaction (réversible), 86
Réactions (substitution), 267, 334
Réactions (thermochimiques), 151
Réactionnels (mécanismes), 332
Réactions (vitesse), 84
Réarrangement, 333
Receveur d'électrons, 59
Redox, 100
Redox (couple), 126
Redox (équilibre), 126
Redox (potentiel), 129, 342
Réducteur, 123
Réduction, 122, 123
Réduction cathodique, 133
Résonance, 285
Rhodopas, 324

Saccharification, 293
Salicylique (acide), 317
Saponification, 302-308
Savons, 308
Schéma (désintégration), 227
Section efficace, 240
Sels, 75, 76, 301
Séparations, 45
Série (grasse), 263
Séries radioactives:
  Uranium, 218
  Actinium, 219
  Thorium, 220
Sigma (Liaison), 275
Silicates, 183
Silice, 183
Silicium, 183
Sodium, 177
Sodium (sels), 178

Solubilité, 142, 143, 144
Solubilité (métaux, alliage), 145
Solubilité (effet sur), 145
Solution aqueuse (acide-base), 113
Solution (normale), 135
Soufre, 190
Soufre (groupe), 190, 191
Sous couches (électron), 14
Spectromètre de masse, 20
Spin, 14
Stéarique (acide), 307
Stéréoisomérie, 259
Stérique (effet), 289
Strontium, 179
Structure (atome), 13
Structure (molécule, organiques), 282
Structure (carbone), 278
Structure (hydrocarbures), 278
Substance (pure), 48
Substitution électrophile, 336
Substitution nucléophile, 335
Substitution (réaction), 267, 313, 332
Substrat, 332
Sucres, 310
Sulfamidés, 328
Sulfhydrique (acide), 191
Sulfone-mère, 329
Sulfureux (anhydride), 191
Sulfurique (acide), 192
Sulfurique (anhydride), 191
Symboles - Abréviation, 367
Synchroton, 221
Système périodique, 22 à 26

Tableau (fonction), 300
Tableau périodique I et II,
Teflon, 324
Terramycine, 330
Tétravalence du carbone, 254
Textiles, 321
Théorie (Lewis), 117
Thermochimie, 151
Thermochimie (constantes), 346
Thermodurcissables, 323, 325
Thermoplastiques, 323, 324
Thorium, 220
Thorium (famille), 220
Toluène, 316
Tranquillisants, 327
Transformations (matière), 49
Transfert (proton), 61
Transition (élément), 24, 26
Transmutations, 213
Transuraniens, 26
Triols, 306
Tritium, 214

Unités (tableau), 364, 365, 366
Uranium 235 (famille), 219
Uranium 238 (famille), 218

Valence, 53, 58, 61
Valence (tableau), 63, 345
Van der Waals (force), 67
Véronal, 326
Vitesse de réaction, 84
Vitesse de désintégration, 237
Volume universel, 40

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

ÉLÉMENTS DE CHIMIE GÉNÉRALE

Chapitre 1. L'atome 7

1.1. **Introduction** 7
1.1.1. Généralités 7
1.1.2. Dimensions des atomes 9
1.1.3. Symboles des atomes 10

1.2. **Structure de l'atome** 11
1.2.1. Généralités 11
1.2.2. Structure générale de l'atome 12
1.2.3. Structure électronique 13
1.2.4. Energie des électrons dans les atomes 13
1.2.5. Les éléments 20
1.2.6. Système périodique des éléments 22
1.2.7. L'électronégativité 26
1.2.8. Exercices et problèmes 28

Chapitre 2. La molécule 31

2.1. **Généralités** 31

2.2. **Formule** 32

2.3. **Masse moléculaire** 34
2.3.1. Définition 34
2.3.2. Molécule-gramme et atome-gramme 35

2.4. **Lois fondamentales pondérales** 36
2.4.1. Loi de Lavoisier 36
2.4.2. Loi de Proust 36
2.4.3. Loi de Dalton 37

2.5. **Loi des volumes gazeux** 37
2.5.1. Loi de Gay-Lussac 37
2.5.2. Hypothèse d'Avogadro 38
2.5.3. Conséquences de l'hypothèse d'Avogadro 40
Volume universel 40

		Masse spécifique	40
		Densité	40
	2.5.4.	Exercices et problèmes	41
	2.6.	**Mélanges et corps purs**	44
	2.6.1.	Mélanges	44
	2.6.2.	Analyse immédiate	45
	2.6.3.	Mélanges homogènes	46
	2.6.4.	Substance ou espèce chimique pure	48
	2.6.5.	Transformation de la matière	49
	2.6.6.	Corps simples et corps composés	50
	2.6.7.	Exercices	51
	2.7.	**Liaisons entre atomes** (valences)	53
	2.7.1.	Généralités	53
	2.7.2.	La covalence normale	54
	2.7.3.	L'électrovalence	57
		Ions	57
		Dissociation électrolytique	58
	2.7.4.	La covalence de coordination	58
	2.7.5.	La valence et le nombre d'oxydation	61
	2.7.6.	Exercices et problèmes	64
	2.8.	**Etat physique de la matière**	66
	2.8.1.	Etat solide	66
	2.8.2.	Etats liquide et gazeux	67
	2.9.	**Nomenclature**	68
	2.9.1.	Métaux et non-métaux	68
	2.9.2.	Oxydes	69
	2.9.3.	Acides	70
		Oxacides	71
		Hydracides	72
	2.9.4.	Hydroxydes	73
	2.9.5.	Indicateurs	74
	2.9.6.	Sels	75
	2.9.7.	Exercices	77
Chapitre 3.		Réactions et équations chimiques	79
	3.1.	**Réactions chimiques**	79
	3.1.1.	Généralités	79
	3.1.2.	Equations chimiques	79
Chapitre 4.		Equilibres chimiques	82
	4.1.	**Généralités**	82
	4.2.	**Concentration molaire**	83

	4.3.	**Ordre des réactions**	83
	4.4.	**Vitesse de réaction** (cinétique chimique)	84
	4.4.1.	Réactions monomoléculaires	84
	4.4.2.	Réactions bimoléculaires	85
	4.4.3.	Réactions polymoléculaires	86
	4.5.	**Equilibre chimique**	86
	4.5.1.	Réactions irréversibles	86
	4.5.2.	Réactions réversibles	87
		Loi de Guldberg et Waage	88
	4.5.3.	Calcul de la constante d'équilibre K	89
	4.6.	**Facteurs intervenant sur l'équilibre**	90
	4.6.1.	Effet de la pression	90
	4.6.2.	Effet de la température	90
	4.6.3.	Effet de la concentration	91
	4.7.	**Catalyse et catalyseurs**	91
	4.7.1.	Catalyseurs physiques	92
	4.7.2.	Catalyseurs chimiques	93
	4.8.	**Exercices**	93
	4.9.	**Dissociation électrolytique**	94
	4.9.1.	Généralités	94
	4.9.2.	Dissociation des acides, des bases et des complexes	96
	4.9.3.	Exercices	97
	4.10.	**Propriétés des particules en solution**	98
	4.10.1.	Propriétés acide-base des particules	98
	4.10.2.	Propriétés complexantes	99
	4.10.3.	Propriétés redox	100
	4.10.4.	Propriétés d'insolubilité	100
	4.11.	**Prévision des réactions chimiques**	100
	4.11.1.	Réaction des particules avec le solvant	100
	4.11.2.	Réaction des particules entre elles à l'intérieur des solutions aqueuses	103
Chapitre 5.		Acides et bases	105
	5.1.	**Théorie du proton** (th. de Brönsted)	105
	5.1.1.	Généralités	105
	5.1.2.	Cas de l'eau pure — Notion de pH	107
	5.1.3.	Phénomènes acide-base	109
	5.1.4.	Constante du système acide-base	111
	5.1.5.	Formule générale de la concentration en ions H^+ d'un couple acide-base	111
		Formule générale	111

		Solution aqueuse d'un acide pur	113
		Solution aqueuse d'une base pure	113
	5.1.6.	Applications	114
	5.1.7.	Exercices	115
	5.2.	**Théorie de Lewis**	117
Chapitre 6.		Les complexes	118
	6.1.	**Définition**	118
	6.2.	**Calcul de la concentration des particules d'une solution**	119
	6.3.	**Exercices**	120
Chapitre 7.		Oxydoréduction	122
	7.1.	**Généralités**	122
	7.2.	**Définition électronique de l'oxydation et de la réduction**	122
	7.3.	**Ancienne conception de l'oxydation et de la réduction**	124
	7.4.	**Oxydo-réduction**	125
	7.5.	**Couples ox/red**	126
	7.6.	**Equilibre de l'équation ox/red d'un couple**	126
	7.7.	**Equations ox/red entre deux couples**	127
	7.8.	**Potentiel redox**	129
	7.9.	**Facteurs modifiant le potentiel redox**	132
	7.10.	**Généralités sur l'électrolyse**	133
	7.10.1.	Exemples d'électrolyse	134
	7.11.	**Equivalent, solution normale et équivalent-gramme**	135
	7.12.	**Electrochimie**	137
	7.13.	**Exercices**	137
Chapitre 8.		Produit de solubilité	142
	8.1.	**Cas des substances solubles**	142
	8.2.	**Substances très peu solubles**	143
		Produit de solubilité et solubilité	
	8.2.1.	Produit de solubilité (PS)	143
	8.2.2.	Solubilité (S)	144

	8.2.3.	Cas de composés peu solubles en présence d'un ion commun	144
	8.2.4.	Effet de particules étrangères sur la solubilité	145
	8.2.5.	Exercices et problèmes	149
Chapitre 9.		Thermochimie — Combustion	151
	9.1.	**Rappel**	151
	9.2.	**Généralités**	152
	9.3.	**Equations thermochimiques**	153
	9.4.	**Chaleur de réaction — Chaleur de combustion — Chaleur de formation**	154
	9.5.	**Loi de Hess et ses applications**	155
	9.6.	**Combustion**	157
	9.7.	**Application: Lampe à iode**	158
	9.8.	**Energie chimique**	158
	9.8.1.	Potentiel d'ionisation	159
	9.8.2.	Affinité électronique	159
	9.8.3.	Energie de dissociation des molécules	160
	9.8.4.	Chaleur d'hydratation des ions	160
	9.8.5.	Energie réticulaire	160
	9.9.	**Exercices**	160

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre 10.		Chimie minérale descriptive	166
	10.1.	**Introduction**	167
	10.2.	**Hydrogène**	167
	10.2.1.	Caractéristiques	168
	10.2.2.	Etats naturels	168
	10.2.3.	Isotopes	168
	10.2.4.	Potentiel redox	168
	10.2.5.	Préparations industrielles	169
	10.2.6.	Exercices sur l'hydrogène	169
	10.3.	**Oxygène**	171
	10.3.1.	Caractéristiques	171

10.3.2.	Etat naturel	171
10.3.3.	Potentiel redox	171
10.3.4.	Préparation	171
10.3.5.	Combinaison	172
10.3.6.	Radiochimie	172
10.3.7.	Exercices sur l'oxygène et ses composés	172
10.4.	**Eau**	174
10.4.1.	Généralités	174
10.4.2.	Problèmes et exercices	175
10.5.	**Métaux alcalins**	177
10.6.	**Métaux alcalino-terreux**	179
10.6.1.	Calcium	180
10.7.	**Groupe du carbone**	181
10.7.1.	Dioxyde et monoxyde de carbone	182
10.7.2.	Silicium	183
10.8.	**Groupe de l'azote**	184
10.8.1.	Azote	185
10.8.2.	Composés hydrogénés de l'azote	186
10.8.3.	Acide nitrique	187
10.8.4.	L'azote et ses composés (remarques)	188
	Les engrais azotés	188
	Les explosifs	188
	Cycle de l'azote	189
10.9.	**Groupe du soufre**	190
10.9.1.	Composés du soufre	191
10.9.2.	Acide sulfurique	192
10.10.	**Halogènes**	193
10.10.1.	Chlore	194
10.10.2.	Les composés du chlore	195
10.11.	**Aluminium**	196
10.12.	**Généralités sur les métaux**	197
10.12.1.	Etats naturels des métaux	197
10.12.2.	Propriétés mécaniques	198
10.12.3.	Propriétés physiques et chimiques	199
10.12.4.	Les alliages	200
10.12.5.	Métallurgie	201
10.12.6.	Classification des métaux	203
10.13.	**Exercices**	204

TROISIÈME PARTIE

Chapitre 11. Chimie nucléaire ou radiochimie 213

11.1. **Introduction** 213

11.2. **Nomenclature** 214

11.3. **Structure du noyau** 215

11.4. **Radioactivité naturelle** 216
Famille radioactive de l'Uranium 218
Famille radioactive de l'Actinium 219
Famille radioactive du Thorium 220

11.5. **Réactions et équations nucléaires** 221

11.6. **Radioactivité artificielle** 223

11.7. **Lois, règles et propriétés de la radioactivité** 224

11.8. **Emission γ et schéma de désintégration** 226

11.9. **Energie nucléaire** 227

11.10. **La fission** 231
Réalisations pratiques: réaction en chaîne 231
Quelques produits de fissions se formant dans les piles et dans la bombe A 233

11.11. **La fusion** 235

11.12. **Désintégration et activation** 237
11.12.1. La désintégration 237
11.12.2. L'irradiation (ou activation) 239
11.12.3. Applications 241

11.13. **Les isotopes radioactifs** 243
11.13.1. Production des isotopes dans les réacteurs 243
11.13.2. Détection des radio-isotopes 244
11.13.3. Applications médicales 245
Fragment d'un tableau général des isotopes 246
11.13.4. Datage 247

11.14. **Exercices et problèmes** 247

QUATRIÈME PARTIE: CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre 12. Généralités 253

12.1. **Introduction** 253

12.2. **Structure des composés organiques** 254

Chapitre 13. Les hydrocarbures 260

13.1. **Nomenclature** 260
13.1.1. Principes 260
13.1.2. Règles de nomenclature 260
a) Longueur de la chaîne 260
b) Degré d'insaturation 261
c) Radicaux 261
d) Répétition d'un groupement ou d'une caractéristique 261
e) Cycles saturés 261
f) Cycles non-saturés 261

13.2. **Principaux types de réaction** 266
13.2.1. Réaction de substitution 267
13.2.2. Réaction d'addition 267
13.2.3. Réaction d'élimination 268

13.3. **Présentation de quelques hydrocarbures** 268
13.3.1. Généralités sur les hydrocarbures 268
13.3.2. Exemples d'hydrocarbures 269

13.4. **Exercices** 270

Chapitre 14. **Nature des liaisons chimiques dans les composés organiques** 274

14.1. **Généralités** 274
14.1.1. Forme des orbitales 274
14.1.2. Orbitales de liaison 275
14.1.3. Cas de la covalence de coordination 277

14.2. **Structure du carbone dans les différents types d'hydrocarbures** 278
14.2.1. Généralités 278
14.2.2. Carbone lié par une covalence simple 278
14.2.3. Carbone lié par une double covalence 279
14.2.4. Carbone lié par une triple covalence 280
14.2.5. Exercices 281

	14.3.	**Effets structuraux dans les molécules organiques**	282
	14.3.1.	Induction et effet inductif	282
	14.3.2.	Mésomérie et effet mésomère	285
	14.3.3.	Effet stérique	289
	14.3.4.	Exercices	289
Chapitre 15.		Les fonctions en chimie organique	291
	15.1.	**Généralités**	291
	15.2.	**Fonction alcool**	291
	15.2.1.	Propriétés générales des alcools	292
	15.2.2.	Quelques exemples d'alcools	293
	15.3.	**Fonction aldéhyde**	294
	15.3.1.	Propriétés générales des aldéhydes	295
	15.3.2.	Exemples d'aldéhydes	295
	15.4.	**Fonction cétone**	296
	15.4.1.	Propriétés générales des cétones	297
	15.4.2.	Exemple de cétone	297
	15.5.	**Fonction acide**	298
	15.5.1.	Propriétés générales des acides	298
	15.5.2.	Exemples d'acides organiques	298
	15.6.	**Tableau général des fonctions**	300
Chapitre 16.		Dérivés des alcools et des acides	301
	16.1.	**Sels**	301
	16.2.	**Esters**	301
	16.3.	**Ethers-oxydes**	302
	16.4.	**Anhydrides**	303
	16.5	**Amines**	304
	16.6.	**Amides**	304
Chapitre 17.		Dérivés à fonctions multiples	306
	17.1.	**Composés à deux fonctions alcools ou glycols (diols)**	306
	17.2.	**Composés à deux fonctions acides (dioïques)**	306
	17.3.	**Composés à trois fonctions alcools (triols)**	306
	17.4.	**Constitution des matières grasses**	307

	17.5.	**Saponification des matières grasses**	308
		Savon	308
Chapitre 18.		Composés à fonctions multiples et diverses	310
	18.1.	**Sucres ou glucides**	310
		Les monosaccharides ou oses	310
		Les disaccharides ou diosides	311
	18.2.	**Amidon et cellulose**	311
Chapitre 19.		Composés organiques à chaîne fermée	313
	19.1.	**Composés de la série aromatique — Généralités**	313
		Le benzène	315
	19.2.	**Dérivés du benzène**	316
		Le toluène	316
		L'aniline	316
		L'acide benzoïque et l'acide salicylique	317
		Le naphtalène	317
		L'anthracène	317
	19.3.	**Acides aminés (AA) et les protéines**	319
Chapitre 20.		Quelques industries de la chimie organique	320
	20.1.	**Textiles et plastiques**	321
	20.1.1.	Polymérisation	321
	20.1.2.	Condensation	322
		Tableau des thermoplastiques	324
	20.2.	**Chimie des produits pharmaceutiques**	325
	20.2.1.	Les barbituriques	325
	20.2.2.	Les tranquillisants	327
	20.2.3.	Les sulfamidés	328
	20.2.4.	Les antibiotiques	329
Chapitre 21.		Mécanismes réactionnels	332
	21.1.	**Généralités**	332
	21.2.	**Réactions radicalaires et réactions ioniques**	333
	21.3.	**Réactifs électrophiles et nucléophiles**	334
	21.4.	**Réactions de substitution**	334
	21.4.1.	Substitution nucléophile	335
	21.4.2.	Substitution électrophile	336
	21.5.	**Réactions d'addition**	337
	21.5.1.	Addition électrophile	337

21.5.2. Addition nucléophile 337

21.6. **Réactions d'élimination** 338

21.7. **Exercices** 339

Tableau de quelques couples acide-base 341

Potentiels normaux d'oxydo-réduction 342

Constantes de stabilité successives des complexes 343

Produit de solubilité 344

Tableau des principales valences 345

Quelques constantes thermochimiques 346

Table des unités . . . . . 364 à 367

Système périodique des éléments page de garde I - II

Table des masses des éléments . . . . . page de garde III - IV

TABLEAU

	Equation de dimension	MKSA	CGS
espace	l	1 mètre [m]	1 centimètre [cm] 1 [cm] = 10^{-2} [m]
masse *	m	**1 kilogramme [kg]**	**1 gramme [g]** 1 [g] = 10^{-3} [kg]
temps	t	**1 seconde [sec]**	**1 seconde [sec]**
surface	$S = l^2$	1 [m^2]	**1 [cm^2] = 10^{-4} [m^2]**
volume	$V = l^3$	1 [m^3]	**1 [cm^3] = 10^{-6} [m^3]**
vitesse	$v = \frac{l}{t}$	$1 \left[\frac{m}{sec}\right]$	$1 \left[\frac{cm}{sec}\right] = 10^{-2} \left[\frac{m}{sec}\right]$
accélération	$a = \frac{v}{t}$	$1 \left[\frac{m}{sec^2}\right]$	$1 \left[\frac{cm}{sec^2}\right] = 10^{-2} \left[\frac{m}{sec^2}\right]$
force	F = m.a	1 newton [N] 1 [N] $= 1 \left[\frac{kg\ m}{sec^2}\right]$	1 dyne 1 [dyne] $= 1 \left[\frac{g.cm}{sec^2}\right] = 10^{-5}$ [N]
travail énergie	E = F.l	**1 joule [J]** 1 [N. m] = [J] **	1 erg 1 [dyne. cm] = 1 [erg] = 10^{-7} [J]
puissance	$P = \frac{E}{t}$	**1 watt [W]** $\mathbf{1 \left[\frac{J}{sec}\right] = 1}$ **[W]**	$1 \left[\frac{erg}{sec}\right] = 10^{-7}$ [W]
pression	$p = \frac{F}{S}$	$1 \left[\frac{N}{m^2}\right]$	1 barye $1 \left[\frac{dyne}{cm^2}\right] = 1$ [barye] $= 10^{-3} \left[\frac{N}{m^2}\right]$
densité	$D = \frac{m}{V}$	$1 \left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$1 \left[\frac{g}{cm^3}\right] = 10^3 \left[\frac{kg}{m^3}\right]$
intensité électrique	i	**1 ampère [A]**	
charge	q = i.t	**1 coulomb [Cb]** **1 [A. sec] = 1 [Cb]**	
tension	$u = \frac{E}{q}$	**1 volt [V]** $\mathbf{1 \left[\frac{J}{C}\right] = 1}$ **[V]**	

Les unités utilisées dans cet ouvrage sont en caractères gras.

* Voir p. 366.

** Terrajoules = 10^{12} joules.

Autres unités

1 micron = 1 [μ] = 10^{-6} [m] 1 [m μ] = 10^{-9} [m] = **1 nanomètre [nm]**
1 angström = 1 [A] = 10^{-10} [m]

masse p = 1,00814 ; μ = 1,00759 ; n = 4,0039 ; He = 4,0039

1 [dm^2] = 10^{-2} [m^2]

1 [l] $\simeq$ 1 [dm^3] = 10^{-3} [m^3] **10^{-3} [l] = 1 [ml]**

$$1 \left| \frac{km}{h} \right| = 0{,}278 \left| \frac{m}{sec} \right|$$

1 [kg*] ou 1 [kgf] = 9,81 [N]

1 [gr*] ou 1 [gf] = 9,81 . 10^{-3} [N]

1 [ch.h] = 2,65 . 10^6 [J] **1 eV = 1,6020 . 10^{-12} [erg] = 3,827 . 10^{-20} [cal]**
1 [cal] = 4,1855 [J] **1 eV = 1,6020 . 10^{-19} [J]**

1 [kW] = 10^3 [W] 1 [ch] ou 1 [CV] = 736 [W]
1 [HP] = 746 [W]

$$1 \left| \frac{kg^*m}{sec} \right| = 9{,}81 \text{ [W]}$$

1 [atm] = 760 [mm de Hg] = 1,012 . 10^5 $\left| \frac{N}{m^2} \right|$

$$1 \left| \frac{kg^*}{cm^2} \right| = 9{,}81 \cdot 10^4 \left| \frac{N}{m^2} \right| ; \quad 1 \text{ [mm de Hg]} = 133 \left| \frac{N}{m^2} \right|$$

$$1 \left| \frac{g}{dm^3} \right| \text{ ou } 1 \left| \frac{g}{l} \right| = 1 \left| \frac{kg}{m^3} \right| ; \qquad 1 \left| \frac{kg}{dm^3} \right| \text{ ou } 1 \left| \frac{kg}{l} \right| = 1 \left| \frac{g}{cm^3} \right| = 10^3 \left| \frac{kg}{m^3} \right|$$

Remarque: 1 [V.A.sec] = 1 [J]

Unités (suite)

On exprime parfois les quantités à l'état de traces en **part pour million (ppm)**, par exemple 1 **ppm** correspond à 1 μg du corps à doser par gramme d'échantillon (ou 1 mg par kg). On a aussi l'expression de **part pour billion (ppb)**, mille fois plus faible. Afin d'éviter toute confusion, nous utiliserons, dans cet ouvrage, la nomenclature proposée par la commission des méthodes microchimiques de l'Union internationale de chimie pure et appliquée, pour les multiples et sous-multiples du gramme, du litre et du mètre.

Préfixes	Symboles		Symboles		
			poids	volumes	longueurs
Téra	T	1 000 000 000 000 soit 10^{12}	Tg	Tl	Tm
Giga	G	1 000 000 000 soit 10^{9}	Gg	Gl	Gm
Méga	M	1 000 000 soit 10^{6}	Mg	Ml	Mm
Kilo	K	1 000 soit 10^{3}	Kg	Kl	Km
Hecto	H	100 soit 10^{2}	Hg	Hl	Hm
Déca	D	10 soit 10	Dg	Dl	Dm
Unité		1 1	g	l	m
Unité		1 1	g	l	m
Déci	d	0,1 10^{-1}	dg	dl	dm
Centi	c	0,01 10^{-2}	eg	cl	cm
Milli	m	0,001 10^{-3}	mg	ml	mm
Micro	μ	0,000 001 10^{-6}	μg (γ)	μl	μm (μ)
Nano	n	0,000 000 001 10^{-9}	ng	nl	nm (mμ)
Pico	p	0,000 000 000 001 10^{-12}	pg	pl	pm
fenta	f	10^{-15}	fg	fl	fm

SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

Masse moléculaire	M
Masse atomique	A
Molécule-gramme	mole (Mol)
Concentration molaire *	mole/l
Nombre d'Avogadro (N)	$N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$
Constante couple acide/base	Kab

Produit ionique de H_2O	Ke
Constante complexe	Kc
Produit de solubilité	PS
Solubilité mole/l	S
Potentiel Redox normal	Eo (volt)
Potentiel Redox	E (volt)
Masse spécifique d'un gaz	Ps (g/l)
Métal	Me
Cations	A^{n+}
Anion	B^{m-}
Précipité	$\downarrow$
Gaz	$\nearrow$
Volume	V (l)
Constante des gaz parfaits	R
$-\log$	p
Nombre ou numéro atomique (nombre de proton du noyau)	Z
Nombre de neutron du noyau	A − Z = N
Proton	P, ^1_1H, $H^+ \leftarrow$
Neutron	n, ^1_0n
Electron	e, β
Positon	β^+
Hélium	α, ^4_2He

* Nous utilisons aussi le terme mole/l pour l'ion/gramme et l'atome-gramme.

Imprimé en Suisse par Kundig, Genève

TABLE DES MASSES DES ÉLÉMENTS

calculées sur la Base $^{12}C = 12$ publiée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (1961)

	Symbole	N° atom	Masse
Actinium	Ac	89	(227)
Aluminium . . .	Al	13	26,981 5
Américium . . .	Am	95	(243)
Antimoine . . .	Sb	51	121,75
Argent	Ag	47	107,870
Argon	Ar	18	39,948
Arsenic	As	33	74,921 6
Astate	At	85	(210)
Azote	N	7	14,006 7
Baryum	Ba	56	137,34
Berkélium	Bk	97	(247)
Béryllium	Be	4	9,012 2
Bismuth	Bi	83	208,980
Bore	B	5	10,811
Brome	Br	35	79,909
Cadmium	Cd	48	112,40
Calcium	Ca	20	40,08
Californium . . .	Cf	98	(251)
Carbone	C	6	12,011 15
Cérium	Ce	58	140,12
Césium	Cs	55	132,905
Chlore	Cl	17	35,453
Chrome	Cr	24	51,996
Cobalt	Co	27	58,933 2
Cuivre	Cu	29	63,54
Curium	Cm	96	(248)
Dysprosium . . .	Dy	66	162,50
Einsteinium . . .	Es	99	(254)
Erbium	Er	68	167,26
Etain	Sn	50	118,69
Europium	Eu	63	151,96
Fer	Fe	26	55,847
Fermium	Fm	100	(253)
Fluor	F	9	18,998 4
Francium	Fr	87	(223)
Gadolinium . . .	Gd	64	157,25
Gallium	Ga	31	69,72
Germanium . . .	Ge	32	72,59
Hafnium	Hf	72	178,49
Hélium	He	2	4,002 6
Holmium	Ho	67	164,930
Hydrogène . . .	H	1	1,007 97
Indium	In	49	114,82
Iode	I	53	126,904 4
Iridium	Ir	77	192,2
Krypton	Kr	36	83,80
Lanthane	La	57	138,91

	Symbole	N° atom.	Masse
Lawrencium . . .	Lw	103	(257)
Lithium	Li	3	6,939
Lutétium	Lu	71	174,97
Magnésium . . .	Mg	12	24,312
Manganèse . . .	Mn	25	54,938 1
Mendélévium . .	Md	101	(256)
Mercure	Hg	80	200,59
Molybdène . . .	Mo	42	95,94
Néodyme	Nd	60	144,24
Néon	Ne	10	20,183
Neptunium . . .	Np	93	(237)
Nickel	Ni	28	58,71
Niobium	Nb	41	92,906
Nobélium	No	102	(254)
Or	Au	79	196,967
Osmium	Os	76	190,2
Oxygène	O	8	15,999 4
Palladium	Pd	46	106,4
Phosphore . . .	P	15	30,973 8
Platine	Pt	78	195,09
Plomb	Pb	82	207,19
Plutonium . . .	Pu	94	(244)
Polonium	Po	84	(210)
Potassium	K	19	39,102
Praséodyme . . .	Pr	59	140,907
Prométhium . . .	Pm	61	(145)
Protactinium . .	Pa	91	(231)
Radium	Ra	88	226,05
Radon	Rn	86	(222)
Rhénium	Re	75	186,2
Rhodium	Rh	45	102,905
Rubidium	Rb	37	85,47
Ruthénium . . .	Ru	44	101,07
Samarium	Sm	62	150,35
Scandium	Sc	21	44,956
Sélénium	Se	34	78,96
Silicium	Si	14	28,086
Sodium	Na	11	22,989 8
Soufre	S	16	32,064
Strontium	Sr	38	87,62
Tantale	Ta	73	180,948
Technétium . . .	Tc	43	(99)
Tellure	Te	52	127,60
Terbium	Tb	65	158,924
Thallium	Tl	81	204,37
Thorium	Th	90	232,038
Thulium	Tm	69	168,934
Titane	Ti	22	47,90
Tungstène	W	74	183,85
Uranium	U	92	238,03
Vanadium . . .	V	23	50,942
Xénon	Xe	54	131,30
Ytterbium . . .	Yb	70	173,04
Yttrium	Y	39	88,905
Zinc	Zn	30	65,37
Zirconium . . .	Zr	40	91,22